

IONEN-CYCLOTRON-RESONANZ-SPEKTROMETRIE
UND
IONENCHEMIE VON STABILEN NITROXYLRADIKALEN
IN DER GASPHASE

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

dem Fachbereich Biologie / Chemie der
Universität Bremen
vorgelegt

von
JAI WON PARK

1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543102_0010

**IONEN-CYCLOTRON-RESONANZ-SPEKTROMETRIE
UND
IONENCHEMIE VON STABILEN NITROXYLRADIKALEN
IN DER GASPHASE**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

dem Fachbereich Biologie/Chemie der
Universität Bremen
vorgelegt

von
Jai Won Park

1988

Erster Gutachter : Prof. Dr. K. - P. Wanczek

Zweiter Gutachter : Prof. Dr. W. Schröder, PhD

Tag des öffentlichen Kolloquiums 30. April 1988

V O R W O R T

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom September 83 bis April 1988 am Studiengang Chemie der Universität Bremen unter Leitung von Prof. Dr. K.-P. Wanczek angefertigt.

Herrn Prof. Dr. K.-P. Wanczek danke ich ganz besonders für die zahlreichen klärenden und anregenden Gespräche sowie für die partnerschaftliche Zusammenarbeit und seine Aufgeschlossenheit gegenüber allen Problemen.

Danken möchte ich auch den Herren Dr. P. Kofel, Dr. G. Romanowski und Dpl. Chem. M. Bamberg für die vielen anregenden Diskussionen über die Ergebnisse der Arbeit.

Die hier untersuchten Nitroxylradikale wurden mir teilweise von Herrn Prof. Dr. R. Mews zur Verfügung gestellt oder von Herrn G. Steinke hergestellt, wofür ich ihnen meinen Dank ausspreche.

Den Mitarbeitern des massenspektrometrischen Analytik-Labors, der Werkstätten und des Chemikalienlagers der Universität Bremen, danke ich ebenfalls für die gute Zusammenarbeit.

Jai Won Park

Zusammenfassung

Ein Fourier-Transform-Ionen-Cyclotron-Resonanz-Spektrometer mit einem supraleitenden Magneten ($B > 7.02 \text{ T}$) wurde in Betrieb genommen.

Es wurden Effekte, die die lineare Resonanzanregung der Ionen beeinflussen, untersucht. Bei Verwendung eines starken Magneten ($B > 3 \text{ T}$) und einer großen ICR-Zelle ist es bei üblichen Ultrahochvakuumdrücken nicht möglich, die Ionen ohne Ionen-Molekül-Stöße bis zu den Seitenplatten der ICR-Zelle zu beschleunigen. Die Ermittlung des Anregungsbereiches, in dem die Ionen linear und stoßfrei angeregt werden, dient der Optimierung von Meßparametern zur Aufnahme von ICR-Spektren sowie der Gewinnung von Aussagen über die mittlere kinetische Energie der angeregten Ionen.

Das ICR-Mehrfachresonanzverfahren wurde im Hinblick auf die reaktionsmechanistische Untersuchung von Nitroxylradikalen verfeinert. Bei der Untersuchung von konsekutiven Reaktionen stellt die Ionen-Selektionsmethode eine sinnvolle Ergänzung zur Ionen-Ejectionmethode dar. In Ejection-Experimenten können die Ionen durch axiale Beschleunigung ($\omega_{\text{ex}} > \omega_{\text{eff}}$) an den Trappingplatten entladen werden, bevor sie höhere Cyclotronbahnen erreichen. Damit ist eine stoßfreie Entfernung der Ionen aus der ICR-Zelle möglich. Durch die Erhöhung der Resonanzpulsdauer können die Ionen sehr selektiv, d.h. unter

Schonung der in der Massenskala benachbarten Ionen, angeregt werden.

Sowohl unimolekulare als auch bimolekulare Reaktionen des Di-t-Butylnitroxyls wurden eingehend untersucht. Das Fragmentierungsmuster des Molekülions wurde mit Hilfe der "Linked Scan"-Technik erstellt. Neben der mechanistischen Untersuchung der Ionen-Molekül-Reaktionen wurden die Strukturen der Produktionen durch stoß-induzierte Dissoziation ermittelt und diskutiert. Die Ionenchemie des Di-t-Butylnitroxyls weist übliche Ionen-Molekül-Reaktionen auf. Interessant sind Additionsprodukte, die durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindung zustande kommen.

Im Vergleich zu Di-t-Butylnitroxyl ist die Ionenchemie des Bis-perfluormethylnitroxyls einfacher und wird durch die hohe Elektro-negativität der CF_3 -Gruppe bestimmt. Bis-perfluormethylnitroxyl besitzt ein höheres Ionisationspotential als Di-t-Butylnitroxyl und bildet in der ICR-Zelle im Gegensatz zu Di-t-Butylnitroxyl auch negative Ionen. Diese entstehen durch dissoziativen Resonanzeinfang der in der ICR-Zelle getrappten Sekundärelektronen durch das Bis-perfluormethylnitroxylmolekül.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Bewegung der Ionen in der Trapped-Ion-Zelle	6
3.	Experimenteller Teil	11
3.1.	Apparativer Aufbau des FT-ICR-Spektrometers	11
3.2.	Durchführung der Experimente	16
3.2.1	Massenkalibrierung des FT-ICR-Spektrometers	16
3.2.2	Durchführung der ICR-Messungen	17
3.2.3	Beobachtung der metastabilen Zerfälle mit Hilfe der "Linked Scan"-Technik mit einem doppelfokussieren- den Massenspektrometer	20
4.	Linearität des ICR-Systems und Ionen-Molekül-Stöße während der Anregung	22
4.1.	Problemstellung	22
4.2.	Experimentelle Bestimmung der ICR-Signalintensität	24
4.3.	Ergebnisse	27
4.4.	Diskussion	35

5.	Doppelresonanz- bzw. Mehrfachresonanztechnik; Ionen-Ejection und Ionen-Selektion	39
5.1.	Pulssequenzen in der Mehrfachresonanztechnik	41
5.2.	Optimierung der Ejectionparameter	47
6.	Ionenchemie des Di-t-Butylnitroxyls	54
6.1.	Elektronenstoßionisation des Di-t-Butylnitroxyls	54
6.2.	Unimolekulare Reaktionen des Di-t-Butylnitroxyls	55
6.2.1.	Massenspektrum und ICR-Spektrum	55
6.2.2.	Exakte Massenbestimmung	58
6.2.3.	Metastabile Zerfallsreaktionen und Fragmentierungen des Di-t-Butylnitroxyls	60
6.3.	Bimolekulare Reaktionen des Di-t-Butylnitroxyls	65
6.3.1.	ICR-Spektrum	65
6.3.2.	Exakte Massenbestimmung und Hochauflösung	68
6.3.3.	Ionen-Molekül-Reaktionen	70
6.3.4.	Stoßinduzierte Dissoziation von Produkten der Ionen- Molekül-Reaktionen	81
6.3.5.	Diskussion	88

7.	Ionenchemie des Bis-perfluormethylnitroxyls	92
7.1.	Positive Ionen	92
7.1.1.	Massenspektrum des Bis-perfluormethylnitroxyls	92
7.1.2.	Ionen-Molekül-Reaktionen des Bis-perfluormethyl- nitroxyls	93
7.1.3.	Stoßinduzierte Dissoziation von Produkten der Ionen- Molekül-Reaktionen	96
7.2.	Bildung von negativen Ionen	102
7.3.	Diskussion	104
8.	Literaturverzeichnis	106



1. Einleitung

Die Chemie der Ionen in der Gasphase hat einen festen Platz in der chemischen Wissenschaft eingenommen. Die Bedeutung dieses rasch wachsenden Gebietes liegt darin, daß man in der Gasphase die Reaktionen von Ionen und Molekülen frei von Umgebungseinflüssen (z.B. Lösungsmittel) untersuchen kann. Somit lassen sich grundlegende Informationen über Stabilität, Struktur und Reaktionsverhalten von Ionen auf rein molekularer Ebene gewinnen [1-4].

Der Fortschritt in der Chemie der Ionen in der Gasphase ist eng verbunden mit der instrumentellen Entwicklung in der Massenspektrometrie. Unter den zahlreichen massenspektrometrischen Methoden hat sich die Ionen-Cyclotron-Resonanz(ICR)-Spektrometrie [5-8] zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen als besonders leistungsfähig erwiesen. Ihre besondere Eignung hierfür ist auf die Möglichkeit zurückzuführen, die Ionen in einem Ionenkäfig, d.h. der ICR-Zelle, über einen längeren Zeitraum zu speichern und deren Reaktionen mit den neutralen Molekülen zu verfolgen.

Die ICR-Spektrometrie basiert auf der Anwendung eines Resonanzphänomens zum Ionennachweis und unterscheidet sich damit grundsätzlich von den anderen Arten der Massenspektrometrie. Die in der ICR-Zelle gespeicherten Ionen bewegen sich im äußeren Magnetfeld des ICR-Spektrometers auf Kreisbahnen mit einer Cyclotronfrequenz, die vom Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/e) der Ionen und der Magnet-

feldstärke B abhängt.

$$\omega_c = \frac{e B}{m} \quad (1.1)$$

Im Resonanzfall, d.h. wenn die Frequenz des zur Anregung der Ionen eingestrahlten Hochfrequenz-Wechselfeldes der natürlichen Cyclotronfrequenz ω_c der Ionen entspricht, werden die Ionen massenselektiv angeregt.

Dieses Cyclotron-Prinzip wurde zwar erstmals von Hipple, Sommer und Thomas [9,10] zur Massentrennung verwendet, es fand aber seine Anwendung für ionenchemische Untersuchungen erst zu Beginn der sechziger Jahre durch Baldeschwieler und Mitarbeiter [11,12]. Die letztgenannten verwendeten ein ICR-Gerät mit einer Driftzelle, die aus drei räumlich getrennten Regionen für Ionenerzeugung, Resonanzabsorption (Massenanalyse) und Messung von Totallonenstrom besteht. Die in der ersten Region durch Elektronenstoß erzeugten Ionen driften auf Cycloidbahnen durch die Zelle, zuerst in die Analysatorregion, in der sie mit Hilfe eines Marginal-Oszillator-Detektors [13] durch Resonanzabsorption nachgewiesen werden und dann in die Ionenkollektorregion, in der sie entladen werden. Dabei ist die Driftzeit zugleich Ionen Speicherzeit und beträgt gewöhnlich einige Millisekunden.

Einen sehr wichtigen Fortschritt stellte dann die Einführung der Trapped-Ion-Zelle durch R.T. McIver [14] dar. Mit der Trapped-Ion-Zelle stand nun ein Ionenkäfig zur Verfügung, in dem die Ionen unabhängig von ihrer Driftgeschwindigkeit wesentlich längere Zeit ge-

speichert werden können; denn anders als in der Driftzelle verläuft die Driftbewegung der Ionen auf geschlossenen Cycloidenbahnen (s. Abb. 2.1). Die Trappingdauer τ kann sogar aufgrund der Proportionalitätsbeziehung [15], $\tau \sim (dB)^2/pV_T$, bei Verwendung einer Trapped-Ion-Zelle mit großem Zellradius oder eines starken Magneten wesentlich erhöht werden. Hier ist d der Zelldurchmesser, B die magnetische Feldstärke, p der Druck in der Zelle und V_T die Trappingspannung. Allemann et al. [16] konnten mit einem supraleitenden Magneten der Feldstärke von 4,7 Tesla Benzolionen über 13 Stunden mit einer Effizienz von 30 % speichern.

Die Einführung der Trapped-Ion-Zelle ermöglichte ferner die Anwendung des Pulsverfahrens [17] in ICR-Experimenten, so daß ein Meßvorgang, von der Erzeugung bis zum Nachweis und zur Löschung der Ionen, nun zeitlich aufgelöst in dieser Einregionzelle stattfinden kann. Schließlich wäre die Einführung der in der NMR-Spektrometrie seit langem erfolgreich angewandten Fourier-Transformationstechnik [18] ohne die Trapped-Ion-Zelle nicht möglich gewesen, da die für ein FT-ICR-Spektrum notwendige Beobachtungsdauer (Ionenspeicherdauer) erst mit einer Trapped-Ion-Zelle erzielt werden konnte.

Ein modernes FT-ICR-Spektrometer mit einem supraleitenden Solenoidmagneten [19-21] besitzt bei weitem höheres Auflösungsvermögen als ein doppelfokussierendes Sektorfeldmassenspektrometer, großen Massenbereich (bis $m/e > 16000$) und die Möglichkeit der exakten Massenbestimmung (Fehler < 1 ppm). Schon allein diese Eigenschaften sind Gründe dafür, daß seit einiger Zeit die FT-ICR-Spektrometrie

auch für die analytische Anwendung herangezogen und in dieser Hinsicht instrumentell weiterentwickelt wird [22-27].

Für ionenchemische Anwendung von besonderem Interesse ist die durch die hervorragende Trappingeigenschaft des FT-ICR-Gerätes gegebene lange Zeitspanne für eine Pulssequenz. Somit kann man nicht nur sehr langsame Ionen-Molekül-Reaktionen oder konsekutive Reaktionen höherer Ordnung untersuchen, sondern auch variationsreiche Pulssequenzen zur Durchführung komplizierter Experimente erzeugen. So kann die zur Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen besonders erfolgreich angewandte ICR-Doppelresonanzmethode [28,29] um weitere Resonanzpulse bereichert werden (Mehrfachresonanzmethode). Schließlich findet in der letzten Zeit die Methode der stoßinduzierten Dissoziation (Collision-Induced Dissociation) zur Strukturermittlung der Ionen in der FT-ICR-Spektrometrie immer mehr Anwendung [30-33]. Besonders zu erwähnen ist dabei, daß im Gegensatz zu den anderen massenspektrometrischen Methoden, mit deren Hilfe ebenfalls CID-Experimente möglich sind, die Ionen in der ICR-Zelle in einem sehr breiten kinetischen Energiebereich - nahe thermische Energie bis einige keV - angeregt werden können.

Für die vorliegende Arbeit wurde zuerst ein FT-ICR-Spektrometer in Betrieb genommen. Die Vakuumsysteme und ICR-Zelle wurden an der Universität Bremen konstruiert. Die elektronischen Komponenten des FT-ICR-Gerätes wurden in Zusammenarbeit mit Spectrospin AG in Fällanden (Schweiz) entwickelt. Als Magnet wurde ein supraleitender

Kryomagnet von der Fa. Oxford Instruments verwendet.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit meßmethodischen Untersuchungen an dem so aufgebauten FT-ICR-Spektrometer. Die aus der Literatur bekannten FT-ICR-Methoden werden getestet und weiter verfeinert. Da ein wesentlicher Teil dieser Arbeit die Ionenchemie stabiler Nitroxylradikale behandelt und dabei der reaktionsmechanistische Aspekt und die Strukturaufklärung der Ionen im Vordergrund stehen, müssen insbesondere Meßbedingungen zur Anregung der Ionen, sei es zur Eliminierung von Ionen in Mehrfachresonanzexperimenten oder zur Anregung von Ionen zu einer definierten kinetischen Energie in CID-Experimenten, optimiert werden.

Im zweiten Teil wird die Ionenchemie der beiden Nitroxylradikale, Di-t-Butylnitroxyl und Bis-perfluormethylnitroxyl, untersucht. Die Ionenchemie dieser Stoffklasse ist noch nicht studiert worden. Es soll das grundlegende Reaktionsverhalten des jeweils reinen Nitroxyls untersucht und diskutiert werden. Zur Beobachtung von unimolekularen Reaktionen wird auch Sektorfeldmassenspektrometrie herangezogen.

2. Bewegung der Ionen in der Trapped-Ion-Zelle

Die meisten theoretischen Arbeiten in der ICR-Spektrometrie galten dem besseren Verständnis der Bewegung der Ionen in der ICR-Zelle [34-38]. Die in der ICR-Zelle erzeugten Ionen sind dem Einfluß des äußeren elektromagnetischen Feldes ausgesetzt, so daß ihre Bewegung durch die Überlagerung von drei verschiedenen Bewegungen bestimmt wird (Abb. 2.1):

- Cyclotronbewegung
- Trappingbewegung
- Drift- oder Magnetronbewegung

Während das gewöhnlich als homogen zu betrachtende äußere Magnetfeld die Ionen auf eine Kreisbahn senkrecht zu den Feldlinien zwingt (Cyclotronbewegung), verhindern die beiden Trappingspannungen den Austritt der Ionen aus der Zelle in Richtung des Magnetfeldes. Die Ionen oszillieren mit der Trappingfrequenz ω_T . Die Überlagerung dieser beiden Schwingungen führt zu einer Verschiebung der Cyclotronfrequenz ω_C . Experimentell meßbar ist dann die effektive Cyclotronfrequenz ω_{eff} .

$$\omega_{\text{eff}} = (\omega_C^2 - \omega_T^2)^{1/2} \quad (2.1)$$

Die Trappingfrequenz ω_T für eine zylindrische ICR-Zelle ist durch die

folgende Gleichung gegeben:

$$\omega_T = \frac{4 e V_T S_{T2}^0}{m a^2} \quad (2.2)$$

wobei e die Elementarladung, S_{T2}^0 der geometrische Faktor der Zelle, m die Masse des Ions und a der Zellradius ist.

Die Driftbewegung (Magnetronbewegung) schließlich, die mit der Frequenz ω_d wie die Cyclotronbewegung senkrecht zur Magnetfeldrichtung verläuft, kann zu Seitenbanden bei $\omega_{eff} \pm \omega_d$ führen. Allemann et al. [38] benutzten die Seitenbanden zur experimentellen Bestimmung der exakten Masse der Ionen.

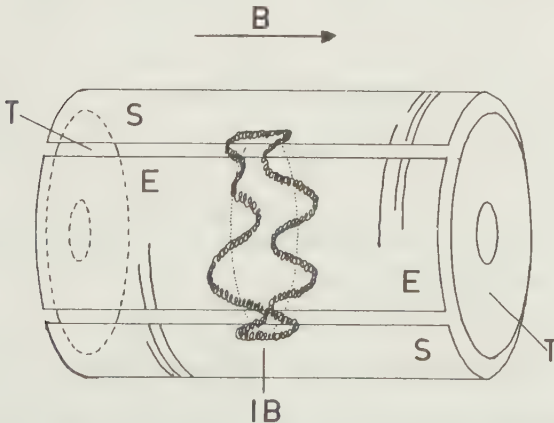


Abb. 2.1 Bewegung der Ionen (IB) in der Trapped-Ion-Zelle; Trappingplatte (T), HF-Senderplatte (S), Empfängerplatte (E).

Die Bewegungsgleichung für ein Ion der Masse m und der Ladung e in einem elektromagnetischen Feld $\underline{E}$ bzw. $\underline{B}$ lautet unter Vernachlässigung der Reibung durch Ionen-Molekül-Stöße wie folgt:

$$m \ddot{\underline{x}} = e (\underline{E} + \dot{\underline{x}} \times \underline{B}) \quad (2.3)$$

Während der Anregungsphase werden die Ionen zusätzlich einem Hochfrequenzwechselfeld ausgesetzt, das an zwei gegenüberliegenden Seitenplatten der ICR-Zelle angelegt wird. Das elektrische Feld in Gleichung (2.3) besteht nun aus dem statischen, zeitunabhängigen elektrischen Feld und dem zeitabhängigen HF-Anregungsfeld. In einfachen Modellen für die Resonanzanregung der Ionen wird dabei das zeitabhängige HF-Feld als homogen betrachtet. In dieser Näherung beträgt der Bahnradius der Ionen nach der Anregungsdauer τ [39,40]:

$$r = \frac{V_E S_{E1}^1 \tau}{2 a B} \frac{\sin [(\omega_{ex} - \omega_{eff}) \tau/2]}{(\omega_{ex} - \omega_{eff}) \tau/2} \quad (2.4)$$

Hier ist V_E die Amplitude des Anregungsfeldes, a der Zellradius und S_{E1}^1 der geometrische Faktor der Zelle.

Wichtig im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit ist die kürzlich veröffentlichte Arbeit von P. Kofel et al. [41] über die Ionenbewegung während der Anregung in ICR-Zellen. Durch die Herleitung des Anregungspotentials für eine endliche zylindrische ICR-

Zelle und anschließende numerische Lösung der Bewegungsgleichung (2.3) der Ionen wiesen die Autoren nach, daß die axiale Komponente der Ionenbewegung mit zunehmender Anregung an Bedeutung gewinnt (axiale bzw. z-Kopplung). Dies geht aus den gemischten Potenzen von x , y und z des hergeleiteten Anregungspotentials (siehe Gl. (2.5)) hervor. Der Koeffizient S_{E1}^m hängt nur vom Verhältnis von Länge zu Radius der Zelle ab.

$$\begin{aligned}
 U_E(x, y, z) = V_E \bigg[& \frac{1}{S_{E1}} - \frac{1}{r} x \\
 & + S_{E3}^1 \frac{1}{2 r^3} (x^3 + xy^2 - 4xz^2) \\
 & + S_{E3}^3 \frac{1}{6 r^3} (x^3 - 3xy^2) \\
 & + S_{E5}^1 \frac{1}{12 r^5} (x^5 + 2x^3y^2 - 12x^3y^2 + xy^4 \\
 & \quad - 12xy^2z^2 + 8xz^4) \\
 & + S_{E5}^3 \frac{1}{24 r^5} (x^5 - 2x^3y^2 - 8x^3z^2 - 3xy^4 \\
 & \quad + 24xy^2z^2) \\
 & + S_{E5}^5 \frac{1}{120 r^5} (x^5 - 10x^3y^2 + 5xy^4) + \dots \bigg]
 \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$S_{E1}^m = \sum_{k=1} \frac{16 \sin^2[m \pi/2] \sin[m \pi/4] \sin[k \pi/2]}{\pi^2 m k I_m(\gamma_k r)} \left[\frac{\gamma_k r}{2} \right]^1$$

Interessant hierbei ist die Asymmetrie der axialen Anregung bezüglich $\omega_{ex} = \omega_{eff}$. Die axiale Schwingung (Trapping- bzw. z-Schwingung) wird beschleunigt, wenn die Anregungsfrequenz ω_{ex} höher als ω_{eff} ist. Umgekehrt tritt eine Dämpfung der axialen Schwingung auf. Wenn während der Anregung eine axiale Beschleunigung der Ionen stattfindet, können diese durch Quenchen an den Trappingplatten der ICR-Zelle verlorengehen, bevor sie höhere Bahnradien erreichen. Eine lineare Anregung der Ionen gemäß der Gleichung (2.4) ist nur möglich, wenn $\omega_{ex} = \omega_{eff}$ ist.

3. Experimenteller Teil

3.1. Apparativer Aufbau des FT-ICR-Spektrometers

Das FT-ICR-Spektrometer besteht aus folgenden Komponenten:

- Vakuumsystem und Probeneinlaßsystem,
- ICR-Zelle,
- supraleitender Magnet,
- computergesteuerte Sende- und Empfangselektronik.

Das Vakuumsystem wurde vom Verfasser konstruiert. Es ist in Abb. 3.1 dargestellt. Die Ultrahochvakuumkammer, in der sich die ICR-Zelle befindet, wird mit einer Öldiffusionspumpe (VH 600, Varian; Saugleistung 600 l/s) evakuiert. Um eine Rückströmung des Pumpenöls in den UHV-Rezipienten zu verhindern, wurde eine Stickstoff-Kühlfalle zwischengeschaltet. Als Vorpumpe dient eine zweistufige Drehschieberpumpe (Leybold-Heraeus, Modell: trivac D8A). Alle Flansche am UHV-Gehäuse sind mit Ausnahme des Flansches der Öldiffusionspumpe, der vitongedichtet ist, metallgedichtete Schneldenflansche. Mit dieser Anordnung läßt sich ein Enddruck von 1×10^{-9} Torr erreichen.

Zur Druckmessung wird eine Ionisationsmeßröhre (Balzers IMR 103) verwendet. Da die Druckmessung mit dieser Meßröhre aufgrund des Streufeldes des supraleitenden Magneten stark beeinträchtigt wird, wurde ein 5 mm dickes Eisenrohr zur Abschirmung angebracht. Die

Anderung der Druckanzeige bei verschiedener Entfernung der Meßröhre zum Magneten war dann vernachlässigbar. Das gesamte UHV-System wurde auf einem Wagen aus Aluminium-Profil aufgebaut, damit die ICR-Zelle durch Herausfahren des UHV-Gehäuseteils aus der Magnetbohrung leichter zugänglich wird.

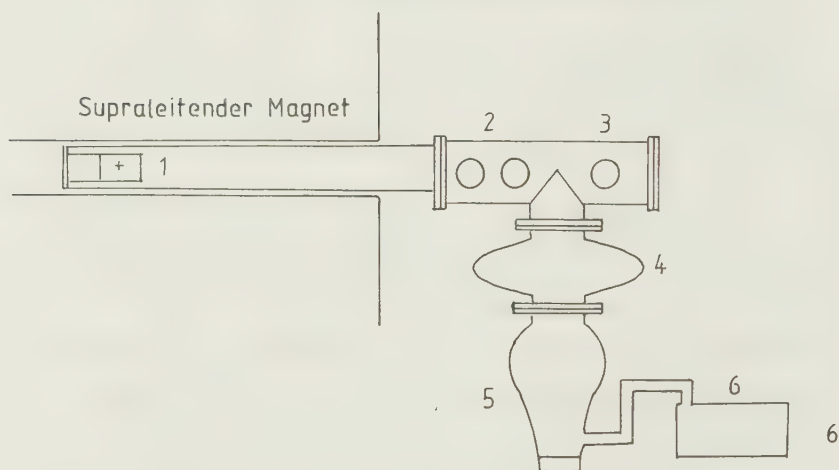


Abb. 3.1 Vakuumsystem mit ICR-Zelle (1), Leckventil (2), Druckmeßröhre mit Abschirmung (3), Stickstoff-Kühlfalle (4), Öldiffusionspumpe (5) und Drehschieberpumpe (6).

Das Probeneinlaßsystem wurde so konstruiert, daß es für Substanzen unterschiedlicher Eigenschaften geeignet ist (Abb. 3.2). Um auch reaktive Substanzen über längere Zeit handhaben zu können,

wurden die meisten Teile aus Glas hergestellt. Das Einlaßsystem wird mit einer Drehschieberpumpe (Vacubrand, RD-4) auf ca. 5×10^{-4} Torr vorevakuiert, bevor es mit der Probensubstanz auf ca. 1×10^{-1} Torr aufgefüllt wird. Die Kühlfalle in Abb. 3.2 dient dazu, eine Rückströmung des Pumpenöls zu verhindern. Der Vorratsbehälter hat ein Volumen von einem Liter. Der Einlaß der Probe in das UHV-System wird mit einem Leckventil (Varian, Lack Valve) reguliert. Mit dieser Anordnung kann man über etwa eine halbe Stunde den Probendruck in der ICR-Zelle ohne Nachregulierung konstant halten.

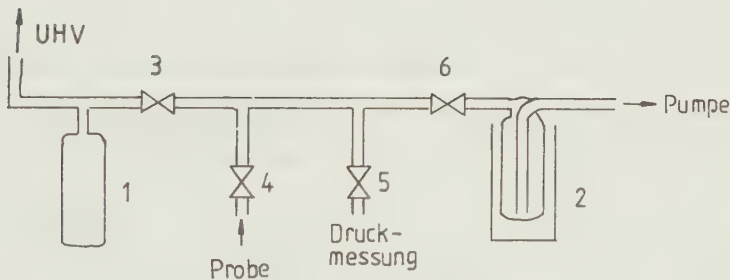


Abb. 3.2 Probeneinlaßsystem mit Vorratsbehälter (1) und Kühlfalle (2); 3, 4, 5, und 6 sind Hoke-Nadelventile.

Die ICR-Zelle, die am Ende des Vakuumrohres am Flansch befestigt ist, hat eine zylindrische Form und besteht aus vier elektrisch voneinander getrennten Seitenplatten und zwei Trappingplatten (siehe Abb. 2.1). Als Material diente Titan wegen seiner hervorragenden

nichtmagnetischen Eigenschaften. Der Radius der Zelle beträgt 2,1 cm, die Länge 4,2 cm.

Der supraleitende Kryomagnet (Oxford Instruments) hat eine horizontale Raumtemperaturbohrung (89 mm Durchmesser). Die magnetische Feldstärke im homogenen Bereich beträgt 7.02 T, und die Feldänderung über das ICR-Zellvolumen ca. $\Delta B/B = 10^{-6}$.

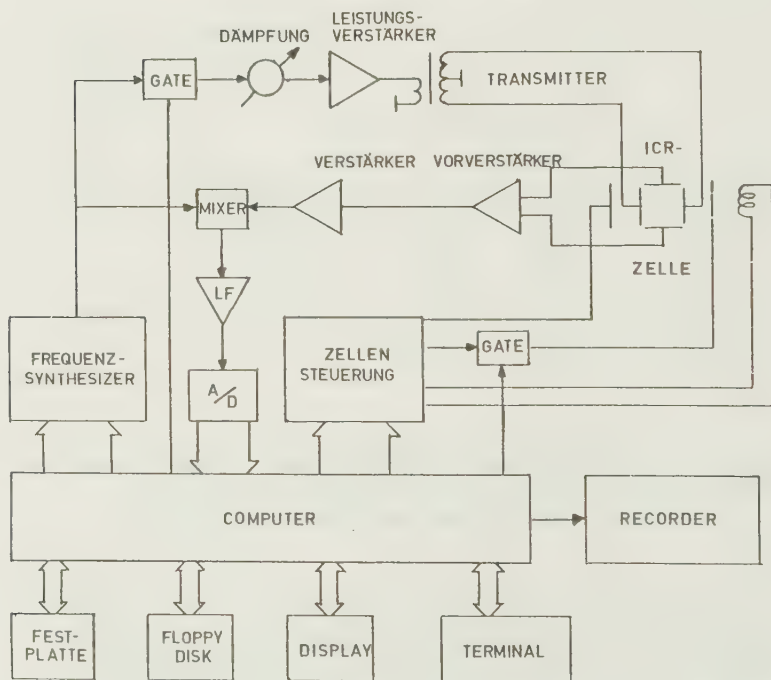


Abb. 3.3 Steuerungs- und Nachweiselektronik des CMS 47.

Die Sende- und Empfangselektronik (CMS 47, Spectrospin AG, Fällanden, Schweiz) [42] erlaubt drei verschiedene Betriebsarten: FT-Schmalbandmethode, FT-Breitbandmethode und Rapid-Scan Methode. Die Aufnahme, Speicherung und Weiterverarbeitung der Spektren werden von einem Minicomputer (Aspekt 3000) gesteuert (Abb. 3.3).

Im FT-Schmalbandbetrieb werden die Ionen in einem kleinen Frequenzbereich angeregt. Das in den Zellplatten erzeugte Detektorsignal wird mit dem Referenzsignal aus dem Frequenz-Synthesizer gemischt (mixed mode), so daß nur ein niederfrequentes ICR-Signal digitalisiert wird. Es wird daher nur geringe Abtastrate und kleine Speicherkapazität des digitalen Zwischenspeichers benötigt. Geeignet ist diese Betriebsart für Präzisionsmessungen wie Ultrahochauflösung oder Bestimmung der exakten Masse.

In einem FT-Breitband-Experiment werden die Ionen mit einem sehr schnellen Frequenzsweep (Sweep rate ca. 25 MHz/s) angeregt. Das Detektorsignal wird hier direkt einem schnellen A/D-Wandler zugeführt (direct mode). Der A/D-Wandler besitzt eine Abtastrate von ca. 20 MHz und ein schnelles Buffer-Memory (128 K).

Auf einem ganz anderen Prinzip beruht die "Rapid Scan"-Methode. Die ICR-Zelle ist Teil einer Hochfrequenz-Brücke, die im Falle resonanter Ionen verstimmt wird. Das Empfangssignal wird im Korrelationsverfahren (Korrelation mit Referenzsignal) zum ICR-Spektrum weiterverarbeitet. Die "Rapid Scan"-Technik weist im Vergleich zur FT-Breitband-Technik folgende Vorteile auf:

- langsame Abtastrate, daher schneller A/D-Wandler nicht nötig,

- relativ homogene Anregungsamplitude im gesamten Frequenzbereich. Der entscheidende Nachteil dieser Technik für die Anwendung in der Ionenchemie liegt aber darin, daß aufgrund der relativ langsamen Abtastgeschwindigkeit (100 kHz/s - 1MHz/s) Ionen-Molekül-Reaktionen während der Messung auftreten können. Daher hat die "Rapid Scan"-Technik, die von Hunter und McIver [43,44] entwickelt wurde, in der ICR-Spektrometrie wenig Anklang gefunden. Ihre Entwicklung und Verbreitung sind von der Fourier-Transformationstechnik überholt worden.

3.2. Durchführung der Experimente

3.2.1. Massenkali brierung des FT-ICR-Spektrometers

Wesentlich für die Bestimmung der exakten Masse ist die genaue Ermittlung der Beziehung zwischen der Masse eines Ions und seiner effektiven Cyclotronfrequenz ω_{eff} . Zu berücksichtigen sind dabei Faktoren, die zur Verschiebung der Cyclotronfrequenz ω_c führen. Da die Inhomogenität des elektrischen Feldes in der ICR-Zelle die Hauptursache dafür ist, sind alle Effekte und Größen, die das elektrische Feld beeinflussen, von Bedeutung. So können neben der Zellgröße und der angelegten Plattenspannungen auch Raumladungseffekte eine Verschiebung der Cyclotronfrequenz ω_c verursachen [47].

Diese Frequenzverschiebung wird in unserem Fall experimentell

durch folgende Kalibrationsgleichung berücksichtigt:

$$m = \frac{A}{B - \omega} \quad (3.1)$$

Die Konstanten A und B sind empirisch zu bestimmende Größen, die die magnetische Feldstärke bzw. die elektrischen Effekte in der Zelle widerspiegeln. Die Kalibrierung des Instrumentes erfolgt mit Hilfe einer Eichsubstanz durch Aufnahme von schmalbandigen FT-Spektren von ausgewählten Massen, deren experimentelle Masse den Werten aus der Literatur durch Neubestimmung der beiden Konstanten A und B zugeordnet wird.

3.2.2. Durchführung der ICR-Messungen

Vor der Durchführung der Messungen wurde das UHV-System über längere Zeit (2 Tage) bei ca. 200 °C ausgeheizt. Zur Untersuchung der Ionenchemie von Nitroxylradikalen wurden die beiden FT-Betriebsarten verwendet, während die Rapid-Scan Methode aus dem im Kapitel 3.1 erwähnten Grund nicht benutzt wurde.

Zur Speicherung von positiven Ionen wurden an den beiden Trappingplatten etwa +1 V Gleichspannung angelegt, für negative Ionen dann umgekehrt etwa -1 V. Diese Höhe der Trappingspannung ist optimal zur Speicherung von Ionen. Bei $V_T < 0,8$ V muß man mit verstärktem Ionenverlust aufgrund der geringen Höhe des Trapping-

potentials rechnen. Bei $V_T \gg 1$ V steigt der Ionenverlust durch Diffusion in radialer Richtung [46].

Um optimale Transienten zu erhalten, wurden zusätzlich die Spannungen der Seitenplatten variiert. Optimaler Transient bedeutet ein möglichst langer (in der Zeitachse) Transient mit einer möglichst großen Fläche. Die erhaltenen Spektren wurden in der Regel durch Akkumulation von 10 Einzel-Spektren erzeugt, um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Für Hochauflösungsexperimente oder exakte Massenbestimmung wurde die Technik des "Zero-Filling" [46] angewandt, um mit größerer Zahl von Datenpunkten (32 K) zu arbeiten. Optimierung der sonstigen Parameter, die zur Anregung von Ionen in verschiedenen Experimenten dienen, wird in den entsprechenden Kapiteln besprochen. Eine typische FT-ICR-Pulssequenz ist in Abb. 3.4 dargestellt.



Abb. 3.4 Typische Pulssequenz zur Aufnahme von ICR-Spektren; QE Quenchpuls, EE Glitterpuls, MR Mehrfachresonanzpuls, DE Detektionspuls.

Zur Strukturermittlung von Ionen wurde die in der letzten Zeit immer häufiger angewandte Technik der stoßinduzierten Dissoziation herangezogen.

Als Stoßgas wurde in allen CID-Experimenten Argon verwendet, das über ein zweites Leckventil direkt in das UHV-System eingelassen wurde. Dabei wurde sein Partialdruck stets so eingestellt, daß er mindestens um Faktor 10 höher war als der der Probesubstanz. Nach der Selektion und der Hochfrequenzanregung des zu untersuchenden Ions wurde je nach dem herrschenden Gesamtdruck eine Stoßzeit zwischen 10 und 40 ms eingestellt. In dieser Zeit erfolgt dann die Dissoziation des angeregten Ions infolge einfacher oder mehrfacher Stöße mit Argon.

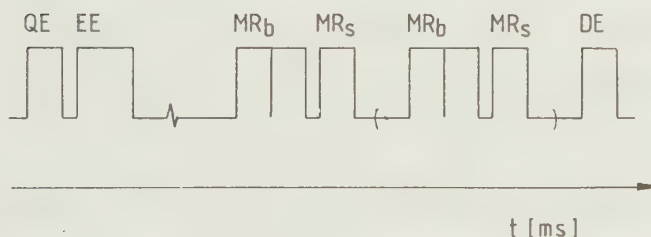


Abb. 3.5 FT-ICR-CID-Pulssequenz;
 QE Quenchpuls, EE Gitterpuls, DE Detektionspuls,
 MR_b Mehrfachresonanzpuls (Selektion),
 MR_s -" - (HF-Anregung).

Abb. 3.5 zeigt die hier verwendete CID-Pulssequenz. Mit einem weiteren Satz von Multiresonanzpulsen (MR_b und MR_s , dargestellt in

Klammern) läßt sich ein konsekutives CID-Experiment - $(MS)^3$ - durchführen [76]. Man kann also auf diese Weise die Struktur des primären Dissoziationsproduktes durch eine weitere stoßinduzierte Dissoziation ermitteln.

3.2.3. Beobachtung der metastabilen Zerfälle mit Hilfe der "Linked-Scan" - Technik mit einem doppelfokussierenden Massenspektrometer [48,49]

Mit der FT-ICR Technik lassen sich unimolekulare Zerfälle von metastabilen Ionen nicht beobachten, da die zeitliche Auflösung in einem ICR-Experiment zur Bestimmung der Lebensdauer von metastabilen Ionen, die gewöhnlich in der Größenordnung von ca. 10^{-5} s liegt, nicht ausreicht. Deshalb wurde zur Untersuchung von metastabilen Reaktionen von Nitroxylradikalen ein doppelfokussierendes Massenspektrometer des Typs MAT 8222 (Finnigan MAT) verwendet.

Mit Hilfe der "Linked Scan"-Technik können metastabile Übergänge im ersten feldfreien Raum eines doppelfokussierenden Massenspektrometers durch kombinierte Änderung des B/E - bzw. B^2/E -Verhältnisses studiert werden. Dabei werden die beiden elektrischen und magnetischen Felder simultan so durchgestimmt, daß eine der beiden folgenden Verknüpfungsfunktionen (link function) erfüllt wird:

- $B/E = \text{konst.}$
- $B^2/E = \text{konst.}$

Wenn die erste Verknüpfungsfunktion gewählt wird, kann man ein Tochterionenspektrum eines ausgewählten Mutterions mit verhältnismäßig hoher Auflösung erhalten, während bei Verwendung der zweiten Verknüpfungsfunktion ein Mutterionenspektrum eines Tochterions erhält. Auf diese Weise ist es möglich, ein fast vollständiges Fragmentierungsmuster eines Molekülions zu ermitteln. Es muß jedoch an dieser Stelle erwähnt werden, daß nur Zerfallsprozesse mit relativ niedriger Aktivierungsenergie metastabile Ionen ergeben und daher nicht jede unimolekulare Reaktion als metastabiler Prozeß beobachtet werden kann.

4. Linearität des ICR-Systems und Ionen-Molekül-Stöße während der Anregung

4.1. Problemstellung

Nach der Theorie ist die ICR-Signalintensität linear proportional zur Zahl und zum Bahnradius der Ionen, jedoch unabhängig von der Masse, wenn die elektronische Schaltung der ICR-Zelle und der ersten Verstärkerstufe eine kapazitive Kopplung darstellt [50]. Die Detektion von Ionen erfolgt dabei durch die Messung von Bildladungen in den Zellplatten, die von den durch Resonanz angeregten und kohärent auf Cyclotronbahnen umlaufenden Ionen erzeugt werden.

Für die hier verwendete zylindrische ICR-Zelle gilt die von N auf einem Bahnradius r kreisenden Ionen (gleiche Masse) erzeugte Signalspannung die folgende Gleichung:

$$V_S = N \frac{e r}{C a} S_{E1}^1 \quad (4.1)$$

Hier ist e die Elementarladung, a der Zellradius, C die Gesamtkapazität, die sich aus den Kapazitäten der Zellplatten, der elektrischen Zuleitungen und Durchführungen zusammensetzt (ca. 20 μF). S_{E1}^1 ist der geometrische Faktor und beträgt bei der hier verwendeten Zelldimension 0,808593 [77].

Ein weiterer linearer Zusammenhang ergibt sich, wenn man Gleichung (4.1) mit Gleichung (2.1) vergleicht:

chung (2.4) (siehe Kap. 2) in Gleichung (4.1) einsetzt, nämlich zwischen der Peakhöhe und der zur Anregung der Ionen dem ICR-System zugeführten Energie. Zwei Effekte, die diese Linearität aufheben, sind dabei zu beachten:

- Kopplung von axialer und radialer Bewegung der Ionen während der Anregung (z-Kopplung),
- Ionen-Molekül-Stöße während der Anregung.

Der Effekt der z-Kopplung wurde im Kap. 2 besprochen und kann durch geeignete Wahl der Anregungsfrequenz unterdrückt werden.

Ionen-Molekül-Stöße während der Anregung andererseits führen zum Verlust der Bahnenergie der Ionen und dadurch zum Signalintensitätsverlust. Die Möglichkeit der Ionen-Molekül-Stöße ist vor allem angesichts der sehr hohen Feldstärke des hier verwendeten supra-leitenden Magneten ($B = 7.02 \text{ T}$) nicht zu vernachlässigen. Aus der Gleichung (2.4) geht nämlich hervor, daß der Cyclotronradius eines Ions umso kleiner ist, je größer die magnetische Feldstärke ist. Um die Ionen auf größere Bahnradien zu beschleunigen, wird daher in einem stärkeren Magnetfeld mehr Anregungsenergie benötigt, so daß die Ionen dadurch auch höhere kinetische Energie und Bahngeschwindigkeit erhalten. Dadurch steigt auch die Wahrscheinlichkeit eines Ionen-Molekül-Stoßes.

Solche Stöße können zwar unterbunden werden, wenn man bei sehr niedrigem Druck arbeitet, es wird jedoch in der Praxis der FT-ICR-Spektrometrie für Ionenchemische Untersuchungen üblicherweise ein Arbeitsdruck zwischen 1×10^{-6} und 1×10^{-8} Torr gewählt. Ein sehr viel niedrigerer Basisdruck ist mit gängigen UHV-Pumpen auch

nicht möglich.

Die Frage stellt sich daher, wie weit man die Ionen unter den jeweils gegebenen apparativen und Meßbedingungen stoßfrei anregen kann, um ein FT-ICR-Spektrum mit optimalem Signal-zu-Rauschverhältnis zu erhalten. Von besonderem Interesse für die Anwendung der FT-ICR-Technik in der Ionenchemie ist außerdem die Frage, zu welcher definierten kinetischen Energie die Ionen angeregt werden können; denn die Kenntnis der kinetischen Energie der resonanzangeregten Ionen ist in CID-Experimenten oder zur Untersuchung von E_{kin} -Abhängigkeit der Ionen-Molekül-Reaktionen unumgänglich. Durch Aufnahme von Signalintensität als Funktion von Anregungsenergie können diese Fragen experimentell beantwortet werden.

4.2. Experimentelle Bestimmung der ICR-Signalintensität

Als Probensubstanz wurde Benzol wegen seiner Nicht-Reaktivität verwendet. Es wurde mit 13 eV Elektronenenergie ionisiert, um Fragmentation des Molekülions zu verhindern.

Zur Aufnahme der Peakhöhe ist die richtige Einstellung der folgenden Meßparameter wichtig:

- Als Anregungsfrequenz ω_{ex} wurde die effektive Cyclotronfrequenz des C_6H_6^+ -Ions verwendet. Nur dann ist eine maximale Energieabsorption

möglich, und kann die z-Kopplung der Ionenbewegung während der Anregung vermieden werden.

- Die Akquisitionszeit wurde kurz wie möglich gehalten, um nur die ersten ungedämpften Schwingungen des Transienten zu erfassen. Damit soll der Einfluß der Länge und der Form des Transienten auf die Peakhöhe ausgeschlossen werden. Diese Methode entspricht dem Null-Integral-Verfahren von McIver [43]. Abb. 4.1 zeigt einen mit einer Akquisitionszeit von 2 ms aufgenommenen Transienten und dessen transformiertes Spektrum.

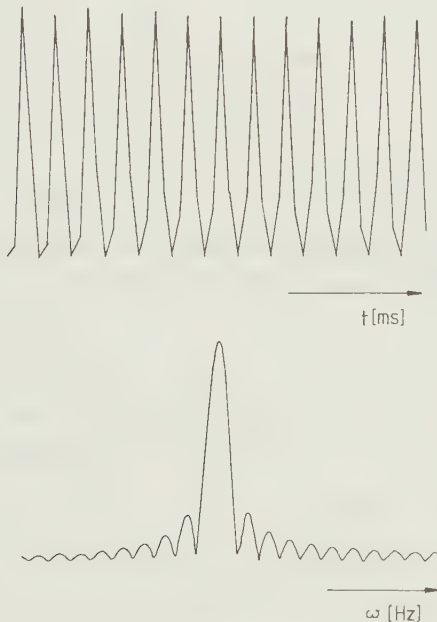


Abb. 4.1 Zeit- und Frequenzspektrum bei einer Daten-Akquisitionszeit von 2 ms.

- Da ferner, wie in Abb. 4.2 gezeigt, deutliche Verschiebungen der Cyclotronfrequenz mit Änderung des Bahnradius der Ionen auftreten, wurde die Anregungsfrequenz nach jedem Schritt korrigiert.

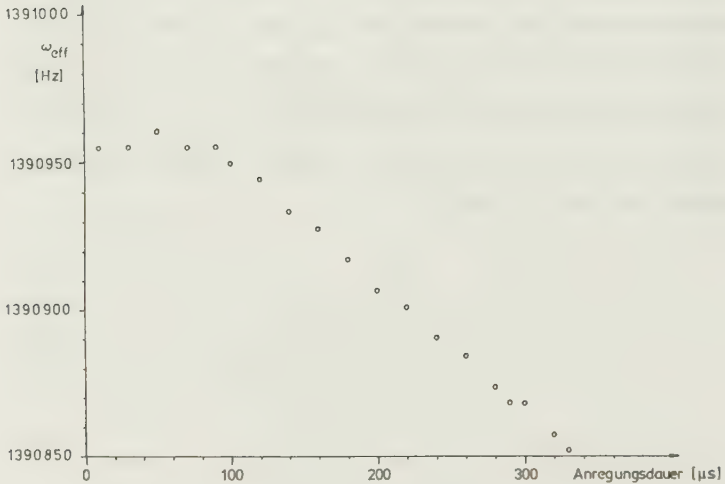


Abb. 4.2 Abhängigkeit der effektiven Cyclotronfrequenz von der Anregungsdauer τ , d.h. vom Ionenbahnradius.

Die Anregungsenergie wurde bei konstanter Amplitude ($V_{p-p} = 48$ V) durch Änderung der Anregungsdauer τ variiert. Alle Spektren wurden mit FT-Schmalbandtechnik aufgenommen, und die Peakintensitäten auf ein Referenzsignal normiert.

4.3. Ergebnisse

Zunächst wurde die Gültigkeit der Gleichung (4.1) für das vor-

liegende FT-ICR-Gerät untersucht. Dies wurde durch Aufnahme der Peakintensität als Funktion von Ionenzahl und Anregungsenergie durchgeführt.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Peakhöhe von der Zahl der Ionen in der ICR-Zelle wurde die Gitterpulslänge variiert. Der Probendruck betrug 2×10^{-7} Torr. Das Ergebnis ist in Abb. 4.3 dargestellt. Man kann eine lineare Abhängigkeit bis zur Gitterpulslänge 3000 ms feststellen. Bei größerer Gitterpulslänge bewirken Raumladungen in der Zelle eine Störung der elektrischen Felder und damit einen erhöhten Ionenverlust. Die Peakintensität steigt nicht mehr linear an. Die Zahl der Ionen, bei der die Abweichung von der Linearität ansetzt, ist somit die obere Grenze der maximal speicherbaren Ionenzahl und ist charakteristisch für jede Zellgröße und magnetische Feldstärke. Generell kann man in einer größeren ICR-Zelle auch mehr Ionen speichern und damit den linearen Bereich erweitern.

Die Zahl N der von einem Elektronenstrahl in der ICR-Zelle erzeugten Ionen läßt sich nach der folgenden Gleichung ausrechnen [51]:

$$N = \frac{1}{e} T_I I_e l p S_e \quad (4.2)$$

T_I ist die Gitterpulslänge, I_e der Elektronenstrom, l die Länge der ICR-Zelle, p der Partialdruck und S_e der Ionisierungsquerschnitt der zu ionisierenden Substanz.

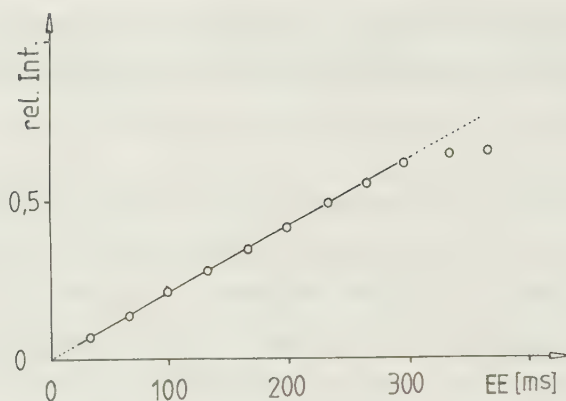


Abb. 4.3 Abhängigkeit der Peakintensität von der Gitterpulslänge;
 $p = 2 \times 10^{-7}$ Torr, IE (Elektronenenergie) 70 eV,
 Filamentstrom 3 A.

Die Abhängigkeit der ICR-Signalintensität I von der Anregungsenergie wurde durch schrittweise Änderung der Anregungsdauer τ bei konstanter Anregungsamplitude ($V_{p-p} = 48$ V) untersucht. Die Signale wurden bei sehr niedrigem Druck ($p = 2 \times 10^{-9}$ Torr) aufgenommen, um zu gewährleisten, daß die $C_6H_6^+$ -Ionen während der gesamten Anregungsphase keine Stöße erleiden.

Abb. 4.4 zeigt, daß die Signalintensität I (Kreise) bis zur Anregungsdauer, $\tau = 540$ μs , linear ansteigt. Bei weiterer Anregung nimmt I dann steil ab, und nach $\tau = 620$ μs kann man keine $C_6H_6^+$ -Ionen mehr nachweisen. Abb. 4.4 enthält ferner zum Vergleich die nach der Gleichung (2.4) berechneten Cyclotronradien des $C_6H_6^+$ -Ions (Kreuze) und zeigt deren Abhängigkeit von der Anregungsdauer. Die dabei eingesetzten Parameter sind identisch mit denen, die für die obige Messungen verwendet wurden. Nach linearem Ansteigen erreicht der Cy-

clotronradius r nach $610 \mu\text{s}$ den Zellradius ($a = 2,1 \text{ cm}$). Diese Anregungsdauer entspricht also der Beschleunigung eines C_6H_6^+ -Ions vom Mittelpunkt zu einer Seitenplatte der Zelle und stimmt mit dem experimentellen Wert, $\tau = 620 \mu\text{s}$, bei dem die letzten C_6H_6^+ -Ionen aus der ICR-Zelle entfernt wurden, sehr gut überein.

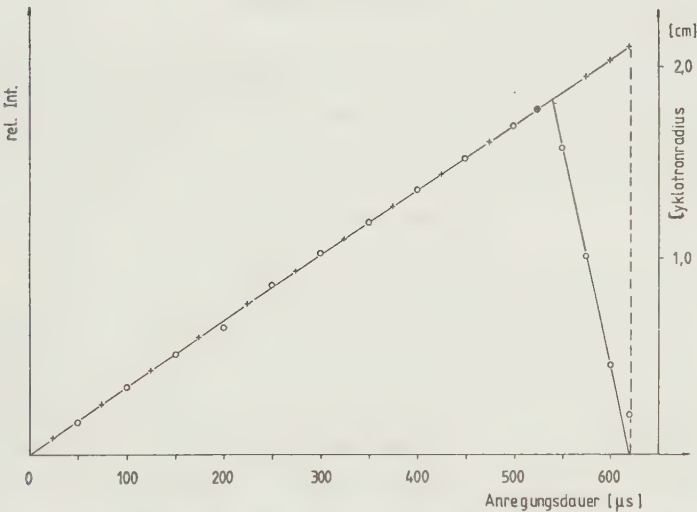


Abb. 4.4 Abhängigkeit der Peakintensität von der Anregungsdauer τ ; $p = 2 \times 10^{-9}$ Torr, Gitterpulslänge 500 ms; (o) gemessen, (x) berechnet nach (2.4).

Der abfallende Intensitätsverlauf zwischen 540 und 620 μs in Abb. 4.4 (Kreise) ist in erster Näherung auf die räumliche Verteilung der Ionen vor der Anregung zurückzuführen. Unmittelbar nach der Ionenerzeugung durch den einfallenden Elektronenstrahl entsteht in der ICR-Zelle entlang der z -Achse eine zylinderförmige Ionenwolke, deren

Ausdehnung auf x-y-Ebene durch Diffusion mit der Zeit zunimmt, während sie in z-Richtung abnimmt, da die Trappingschwingungen der Ionen durch Stöße gedämpft werden. Die C_6H_6^+ -Ionen, die sich auf der äußeren Hülle der Ionenwolke befinden, fliegen zuerst gegen die Seitenplatten der Zelle und werden dort entladen. Nach 620 μs werden dann zuletzt diejenigen C_6H_6^+ -Ionen, die aus dem Inneren der Ionenwolke stammen, an den Seitenplatten entladen.

Um den Einfluß der Ionen-Molekül-Stöße während der Anregung zu studieren, wurde die Abhängigkeit der relativen Peakintensität von der Anregungsdauer nun bei höheren Drücken untersucht. In Abb. 4.5

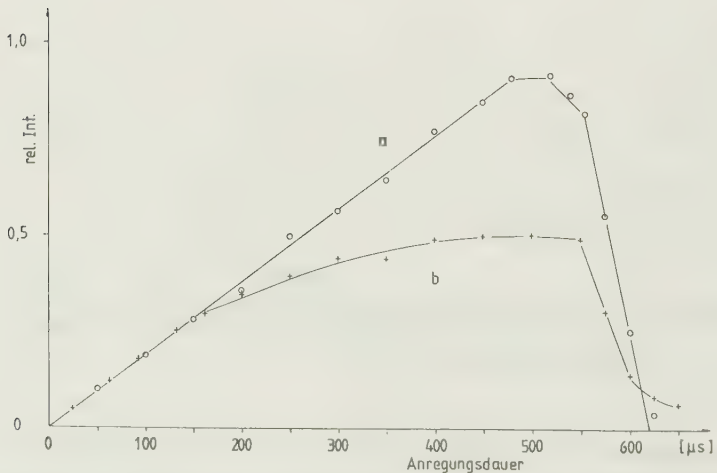


Abb. 4.5 Abhängigkeit der Peakintensität von der Anregungsdauer τ ;
 (o) $p = 2 \times 10^{-8}$ Torr, Gitterpulslänge 50 ms;
 (x) $p = 2 \times 10^{-7}$ Torr, Gitterpulslänge 5 ms.

sind die Ergebnisse dargestellt. Die Kreise sind die bei $p = 2 \times 10^{-8}$ Torr, die Kreuze die bei $p = 2 \times 10^{-7}$ Torr aufgenommenen Peakintensitäten. Die Zahl der Ionen wurde durch entsprechende Wahl der Glitterpulslänge bei beiden Drücken konstant gehalten, so daß man die beiden Intensitäten miteinander vergleichen kann.

Der Vergleich der beiden Kurven zeigt, daß der Cyclotronradius r , der von den $C_6H_6^+$ -Ionen ohne Stöße erreicht werden kann, mit zunehmendem Druck abnimmt. Der lineare Bereich schrumpft, wenn der Druck und damit die Zahl der Ionen-Molekül-Stöße während der Anregung steigt. Bei $p = 2 \times 10^{-8}$ Torr treten nach 480 μs Anregungsdauer Stöße auf, während sie bei $p = 2 \times 10^{-7}$ Torr schon nach 140 μs zur Reduzierung der Peakintensität führen.

Betrachtet man in Abb. 4.5 die Intensitätsverläufe bei weiterer Anregung, so kann man feststellen, daß bei beiden Drücken wie in Abb. 4.4 die Peakintensität zwischen 540 und 620 μs steil abnimmt. Die Signale in diesem Anregungsbereich werden vorwiegend von Ionen erzeugt, die ohne Stöße mit den neutralen Teilchen die Zellwände erreichen. Daß der Anteil dieser Ionen bei Erhöhung des Druckes merklich abnimmt, geht aus Abb. 4.5 eindeutig hervor. Interessant ist ferner, daß bei $p = 2 \times 10^{-7}$ Torr auch nach der "maximalen" Anregungsdauer, $\tau = 620 \mu s$, noch Signale zu sehen sind. Sie werden von $C_6H_6^+$ -Ionen erzeugt, die zu einem frühen Zeitpunkt der Anregung Stöße erlitten haben und dann von neuem angeregt wurden oder, was auch sehr wahrscheinlich ist, durch Ladungstransferreaktionen bei Stößen neu entstanden sind. Dieser Kurventeil ist bei höherem Druck stärker ausgeprägt.

Zuletzt wurde die Abhängigkeit der relativen Intensität von der Anregungsdauer bei konstantem Druck, $p = 2 \times 10^{-7}$ Torr, aber bei verschiedener Ionenzahl untersucht. Wie in Abb. 4.6 zeigt, bleibt das Ausmaß des linearen Bereiches konstant. Bis zur Anregungsdauer von $\tau = 140 \mu\text{s}$ bleiben die Ionen unabhängig von ihrer Zahl stoßfrei. Der Unterschied zwischen den Kurven a) und b) bei höherer Anregungsdauer ergibt sich daraus, daß die Ionenwolke bei größerer Ionenzahl auch größere räumliche Ausdehnung annimmt. Bei größerer Ionenzahl (Kurve b)) fliegen die ersten Ionen bereits nach ca. $500 \mu\text{s}$ gegen die Seitenplatten der Zelle.

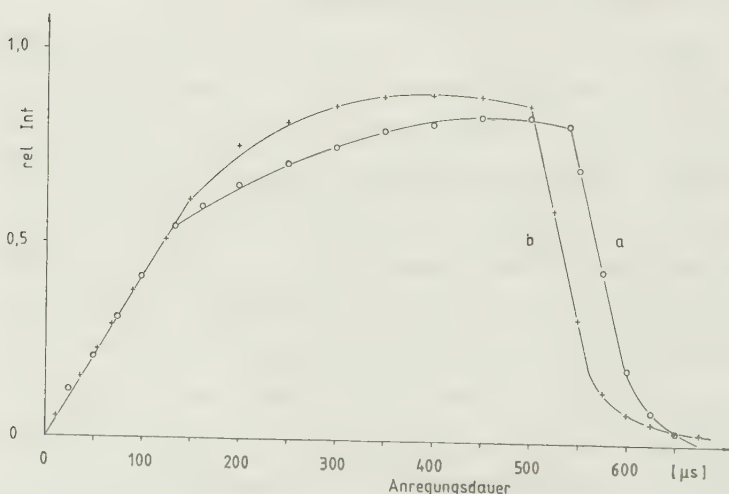


Abb. 4.6 Abhängigkeit der Peakintensität von der Anregungsdauer τ ;
 a Gitterpulslänge 10 ms,
 b Gitterpulslänge 100 ms;
 $p = 2 \times 10^{-7}$ Torr.

Zur Bestimmung der kinetischen Energie eines stoßfrei angeregten Ions kann die folgende Gleichung benutzt werden:

$$E_{\text{kin}} = \frac{V_E^2 e^2 \tau^2}{8 a^2 m} S_{E1}^2 \quad (4.3)$$

wobei V_E die Amplitude des Anregungswechselfeldes, e die Elementarladung, τ die Anregungsdauer, a der Durchmesser der Zelle und m die Masse des Ions ist.

Diese Formel wird durch Einsetzen der Gleichung (2.4) in die Formel, $E_{\text{kin}} = 1/2 m r^2 \omega^2$, abgeleitet und gilt nur für den Fall, daß die Anregungsfrequenz ω_{ex} exakt der effektiven Cyclotronfrequenz ω_{eff} des Ions entspricht. Die Anfangsenergie des Ions entspricht etwa der thermischen Energie und beträgt ca. 0,03 eV. In den meisten Fällen kann sie jedoch vernachlässigt werden.

Der nach der Gleichung (4.3) ermittelte E_{kin} -Wert sollte ziemlich exakt mit der tatsächlichen kinetischen Energie eines vom Mittelpunkt der Zelle angeregten Ions übereinstimmen, da die beiden Anregungsparameter V_E und τ experimentell exakt eingegeben und bestimmt werden können. Dies wird nicht zuletzt durch die hervorragende Übereinstimmung der berechneten Bahnradialen mit den Experimenten in Abb. 4.3 untermauert.

Wenn man aber die Gesamtheit der anzuregenden Ionen einer bestimmten Masse betrachtet, muß man von einer Verteilung der kinetischen Energie der Ionen ausgehen, so daß der nach der Gleichung (4.3) ermittelte E_{kin} -Wert die mittlere kinetische Energie der in der

ICR-Zelle mit einer Anregungsdauer τ beschleunigten Ionen darstellt. Die E_{kin} -Breite kann bei Abwesenheit von Ionen-Molekül-Stößen relativ gut abgeschätzt werden und ihre Ursache leicht ausgemacht werden (siehe Diskussion). Wenn die Ionen jedoch außerhalb des linearen Anregungsbereiches Stöße erleiden, haben sie keine definierte mittlere kinetische Energie mehr. Da ein Ion spätestens nach zwei Stößen den Großteil seiner kinetischen Energie verliert [52], reicht die E_{kin} -Breite bis hin zu fast thermischer Energie.

Eine wichtige Folgerung aus der Gleichung (4.3) ist, daß E_{kin} umgekehrt proportional zur Masse m ist. Das bedeutet, daß Ionen größerer Masse bei gleicher Anregungsdauer geringere kinetische Energie erhalten als Ionen kleinerer Masse. Dagegen ist der Cyclotronradius r aufgrund der Gleichung (4.2) masseunabhängig.

4.4. Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, daß die ICR-Signalintensität linear proportional mit der Anregungsenergie bzw. -dauer ansteigt, so lange die Ionen keine Stöße erleiden, und die axiale Beschleunigung der Ionen während deren Anregung durch richtige Einstellung der Anregungsfrequenz (d.h. $\omega_{\text{ex}} = \omega_{\text{eff}}$) ausgeschaltet wird.

In einem starken Magnetfeld ($B > 3$ Tesla) und einer ICR-Zelle mit großem Radius können die Ionen durch Anregung hohe kinetische Energie (vgl. Kap.4.3.) und damit hohe Bahngeschwindigkeit annehmen. Die dabei auftretenden Ionen-Molekül-Stöße lassen sich annähernd mit der folgenden Gleichung beschreiben (hard-sphere model) [53,54]; das Langevinsche Modell [55,56] des Ioneninduzierten Dipols ist nur auf sehr niedrige kinetische Energie - thermische Energie bis einige eV des Ions - beschränkt:

$$k_C = v Q = v \pi (r_1 + r_2)^2 \quad (4.4)$$

k_C ist die Geschwindigkeitskonstante für Ionen-Molekül-Stöße, Q der Stoßquerschnitt, v die Bahngeschwindigkeit des Ions, r_1 und r_2 der Radius des Ions bzw. des neutralen Stoßpartners. Nach dieser Gleichung nimmt die Wahrscheinlichkeit der Stöße mit der Bahngeschwindigkeit linear zu.

Unter den vorliegenden apparativen Bedingungen (z.B. $B = 7$ T)

muß daher selbst bei einem relativ niedrigen Druck (z.B. $p = 3 \times 10^{-8}$ Torr) geprüft werden, ob eine stoßfreie Beschleunigung der Ionen bis zu den Seitenplatten möglich ist. Da aber die Verwendung eines möglichst starken Magneten und einer großen Zelle mit unverzichtbaren Vorteilen wie Ultrahochauflösung, Erhöhung der Dynamik oder sehr hohe kinetische Energie der Ionen verbunden ist, sollte durch exakte Ermittlung des linearen Anregungsbereiches unter den jeweils herrschenden Meßbedingungen die Anregungsparameter optimiert werden. Der Zweck solcher Optimierung ist, den nachteilhaften Auswirkungen der Ionen-Molekül-Stöße vorzubeugen. Diese sind hauptsächlich

- unerwünschte Ionen-Molekül-Reaktionen durch reaktive Stöße der Ionen mit den neutralen Teilchen,
- Verschlechterung der Massenauflösung durch erhöhte Zahl der Stöße,
- undefinierte mittlere kinetische Energie der angeregten Ionen.

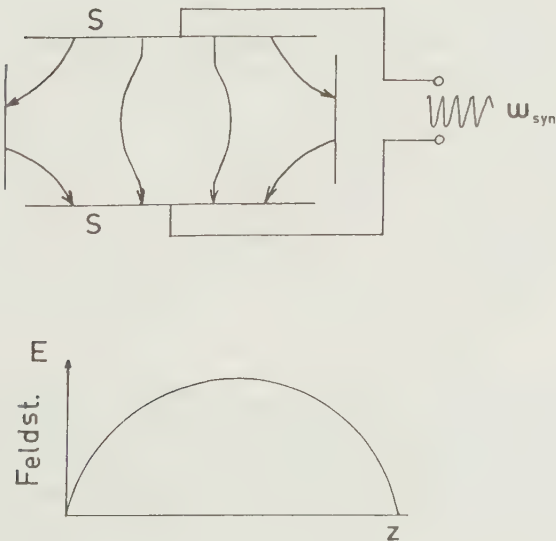
Wenn man die Gesamtheit der mit der Anregungsdauer τ und der HF-Amplitude V_E angeregten Ionen einer Masse betrachtet, ergibt sich der Betrag der kinetischen Energie eines Ions im linearen Bereich wie folgt [57]:

$$E_{\text{kin}} = \frac{V_E^2 e^2 \tau^2}{8 a^2 m} S_{E1}^2 + \frac{V_E^2 e v_0 \tau \cos \gamma}{2 a^2} + \frac{1}{2} m v_0^2 \quad (4.5)$$

In dieser Gleichung ist v_0 die Anfangsgeschwindigkeit des Ions in ra-

dialer Richtung, d.h. senkrecht zum Magnetfeld, γ der Phasenwinkel zwischen der Richtung der Anfangsgeschwindigkeit des Ions und des Hochfrequenzanregungsfeldes. Bei einer statistischen Verteilung der Anfangsgeschwindigkeiten haben alle Phasenwinkel gleiche Wahrscheinlichkeit, so daß der mittlere Beitrag des zweiten Terms in Gl. (4.5) verschwindet. Dieser Term gibt jedoch die Streubreite der kinetischen Energie der angeregten Ionen an.

In Gleichung (4.5) nicht berücksichtigt worden ist die Inhomogenität des HF-Anregungsfeldes entlang der z-Achse der ICR-Zelle. Die nachstehende Figur zeigt qualitativ den Verlauf der elektrischen Feldlinien während einer Anregungsphase



Deutlich zu erkennen sind die Inhomogenitäten unmittelbar in der Nähe der Trappingplatten. Ionen werden in dieser Region schwächer angeregt als in der Mitte der Zelle (das untere Bild). Um solche Fehlerquelle zu umgehen, kann man in der Meßpraxis mit der Anregung der Ionen so lange warten, bis die entlang des Elektronenstrahls (parallel zur z-Achse) erzeugten Ionen sich durch Stöße mit den neutralen Teilchen etwa in der Mitte der Zelle gesammelt haben.

Der oben erwähnte Vorteil, daß man die Ionen in einem starken Magnetfeld und einer großen Zelle zu sehr hoher kinetischer Energie anregen kann, bringt neue Möglichkeiten in der FT-ICR-Spektrometrie. So lassen sich Ionen-Molekül-Reaktionen im hochenergetischen Bereich ($E_{\text{lab}} > 1 \text{ keV}$) untersuchen. Auch Hochenergie-CID-Experimente, die bislang nur mit Sektorfeldmassenspektrometern möglich waren, können mit dem hier verwendeten FT-ICR-Gerät durchgeführt werden [58,59].

5. Doppelresonanz- bzw. Mehrfachresonanztechnik; Ionen-Ejection und Ionen-Selektion

Der große Vorteil der ICR-Spektrometrie gegenüber den anderen massenspektrometrischen Methoden liegt in der Anwendung der sogenannten Doppelresonanztechnik [60] bei der Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen.

Die Doppelresonanztechnik hat sich besonders bei der Untersuchung von Reaktionsmechanismen bewährt, da sie eine eindeutige Zuordnung von Edukt und Produkt ermöglicht. In konventionellen ICR-Doppelresonanzexperimenten [11] wird die Intensität eines Produktions P^+ durch entsprechende feste Einstellung des Marginal-Oszillators [13] und der magnetischen Feldstärke kontinuierlich registriert, während ein zweiter Oszillator die vorhandenen Ionen durch Veränderung der Einstrahlfrequenz nacheinander in Resonanz bringt. Wenn das Edukt E^+ , das zu P^+ reagiert, durch Resonanzanregung seine kinetische Energie verändert oder aus der ICR-Zelle entfernt wird, ändert sich die Intensität des P^+ . Auf diese Weise können alle Edukte, die zum gleichen Produkt reagieren, durch Aufnahme eines Doppelresonanzspektrums identifiziert werden.

Mit Hilfe der FT-ICR-Technik oder der "Rapid Scan"-Technik kann ein Doppelresonanzexperiment wesentlich schneller und einfacher durchgeführt werden [61]. Insbesondere wenn ein Edukt mehrere Produkte bildet, kann in einem einzigen Experiment die Intensitäts-

abnahme der entsprechenden Produkte bei Eliminierung des Eduktes beobachtet werden. Die Grundlage für dieses Doppelresonanz-Verfahren bildet die Möglichkeit, daß man ein ICR-Spektrum bei konstanter magnetischer Feldstärke mit einem schnellen Frequenzscan aufnehmen kann. Außerdem ist zur Eliminierung des Eduktes ein zweiter Frequenzgenerator überflüssig, da ein modernes FT-ICR-Gerät in rechnergesteuertem Pulsbetrieb arbeitet und dadurch in der Lage ist, mit einem Synthesizer mehrere Hochfrequenz-Resonanzpulse zu erzeugen (Mehrfachresonanztechnik).

Dieses zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen in den meisten Fällen erfolgreich angewendete Mehrfachresonanzverfahren soll als Ionen-Ejectionmethode bezeichnet werden. Wenn das zu untersuchende System jedoch sehr komplex ist oder mehrstufige konsekutive Reaktionen aufweist, ist eine einfache und eindeutige Interpretation des Mehrfachresonanzspektrums häufig nicht möglich. Eine andere Methode, ein komplexes System zu untersuchen, wäre, das zu interessierende Edukt in der ICR-Zelle selektiv zu isolieren und dessen Ionen-Molekül-Reaktionen frei von anderen Ionen zu untersuchen (Ionen-Selektionsmethode). Diese Möglichkeit wird in diesem Kapitel untersucht.

Im folgenden sollen ferner verschiedene Möglichkeiten der Mehrfachresonanzpulsverfahren sowie der Optimierung von Ejectionparametern untersucht werden.

5.1. Pulssequenzen in der Mehrfachresonanztechnik

Mit der Steuerelektronik des CMS 47 wurden Pulssequenzen für Mehrfachresonanzexperimente getestet. In Abb. 5.1 sind solche Pulssequenzen dargestellt, die später bei der Ionenchemischen Untersuchung von Nitroxylradikalen angewendet wurden.

Die Pulssequenz a) in Abb. 5.1 ist in der FT-ICR-Technik allgemein üblich. Man kann damit Ionen verschiedener Masse nacheinander anregen oder löschen. Mit unserem Gerät können bis zu neun Anregungs- bzw. Ejectionpulse erzeugt werden, und diese können zwischen dem Gitterpuls (Ionenerzeugung) EE und dem Anregungspuls DE für Ionendetektion beliebig verteilt werden.

Die Pulssequenz b) wird angewendet, wenn Ionen-Molekül-Reaktionen schon während der Gitterpulsdauer (20 - 100 ms), d.h. Ionisationsdauer, zu erwarten sind. Insbesondere bei höherem Druck ($p > 1 \times 10^{-7}$ Torr) sind reaktive Ionen-Molekül-Stöße während dieser Zeit nicht auszuschließen. Der Ejectionpuls beginnt hier zeitgleich mit dem Gitterpuls. Zur Erzeugung dieser sogenannten simultanen Pulssequenz wurde ein Unterprogramm geschrieben.

Die Pulssequenz c) kann angewendet werden, wenn man die Ionen-Molekül-Reaktionen eines bestimmten Eduktes frei von anderen Ionen untersuchen will. Zur Selektion des zu untersuchenden Eduktes werden alle anderen Ionen in zwei Schritten - zuerst Ionen höherer Masse und dann Ionen kleinerer Masse - mit Hilfe von breitbandigen Ejectionpulsen (Ejection-"Chirp") aus der Zelle eliminiert. Um die Ionen vollständig zu löschen, kann dieses Verfahren mehrmals hinter-

einander angewendet werden.

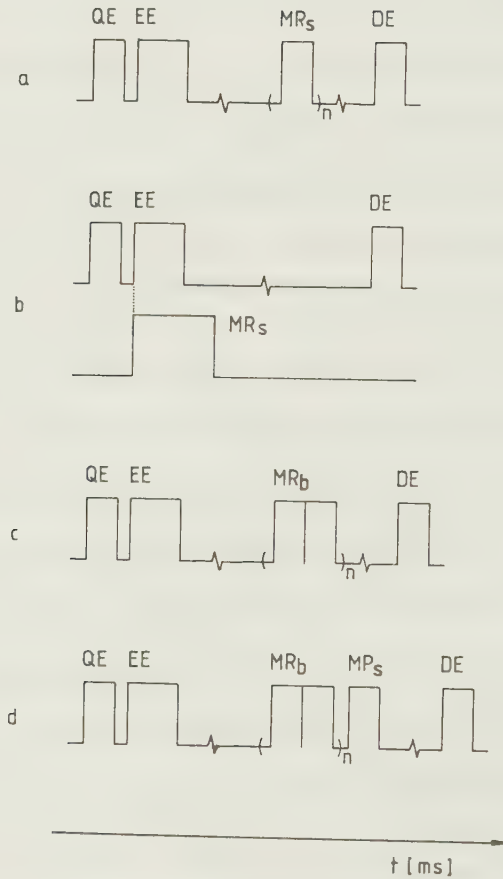


Abb. 5.1

Pulssequenzen in der Multiresonanztechnik;
 QE Quencherpuls, EE Gitterpuls, DE Anregungspuls zur
 Ionendetektion, MR_s Schmalband-Multiresonanzpuls,
 MR_b Breitband-Multiresonanzpuls;
 a Ionen-Ejection, b Ionen-Ejection simultan, c Ionen-
 Selektion, d Ionen-Selektion mit anschließender Ionen-
 Ejection.

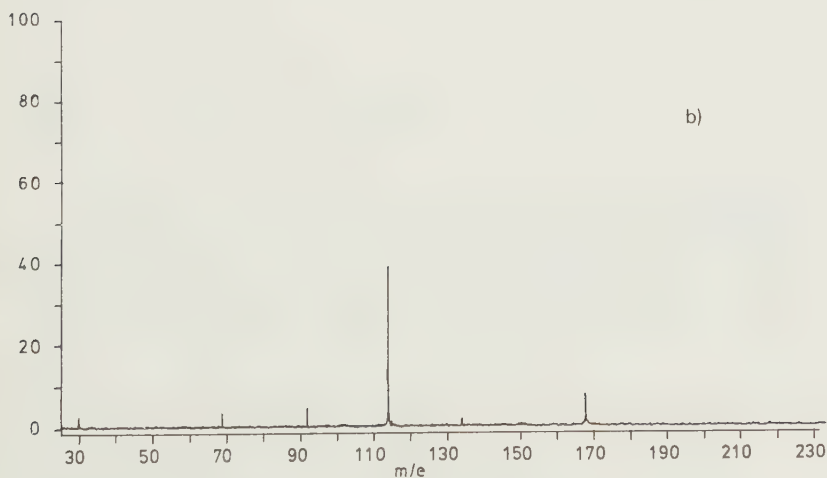
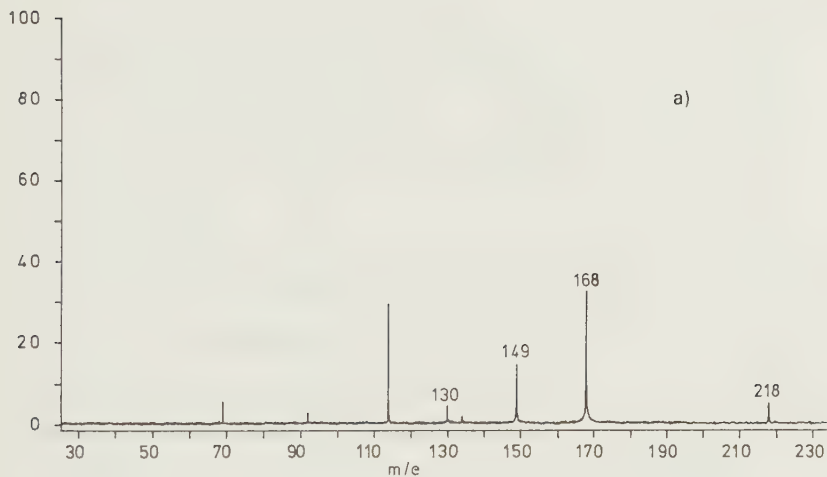


Abb. 5.2 Ionen-Ejection; Ionen-Molekül-Reaktionen des $C_2F_5NO^+$ -Ions in reinem Bis-perfluormethylnitroxyl, $p = 5 \times 10^{-8}$ Torr; a) ohne Ejection des $C_2H_5NO^+$ -Ions (m/e 149), b) mit Ejection des $C_2F_5NO^+$ -Ions (m/e 149).

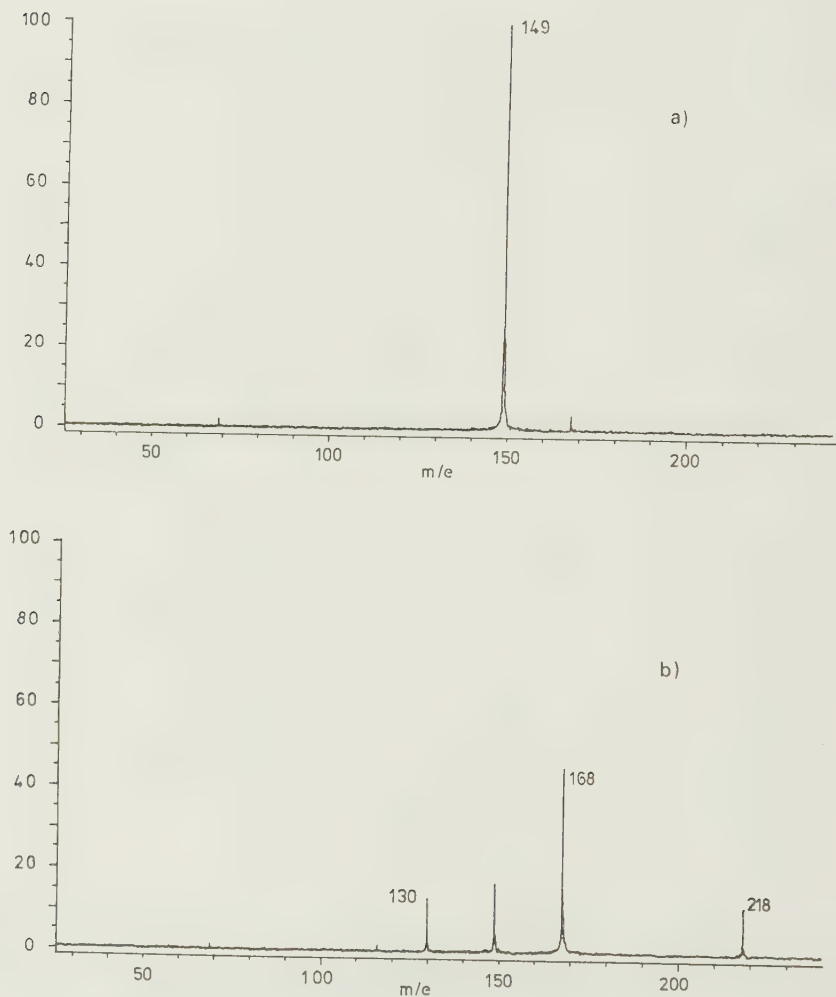


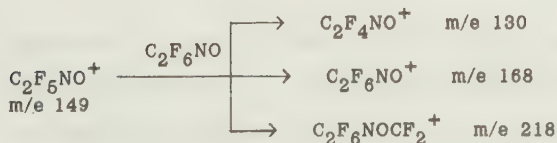
Abb. 5.3 Ionen-Selektion; Ionen-Molekül-Reaktionen des $C_2F_5NO^+$ -Ions in reinem Bis-perfluormethylnitroxyl, $p = 5 \times 10^{-8}$ Torr; a) Selektion des $C_2F_5NO^+$ -Ions, b) 3 s nach der Selektion.

Die Anwendung der Ionen-Selektionsmethode soll nun am Beispiel der ausgewählten Reaktionen des Bis-perfluormethylnitroxyls gezeigt werden. Durch den Vergleich mit der Ionen-Ejectionmethode (Pulssequenz a) bzw. b)) lassen sich Vor- und Nachteile der Selektionsmethode erkennen.

Bei der Elektronenstoßionisation (70 eV) von C_2F_6NO entstehen unter anderem die beiden Fragmentionen CF_3^+ , m/e 69, und $C_2F_5NO^+$, m/e 149. Mit zunehmender Trappingdauer nimmt die Intensität des CF_3^+ -Ions ab, während die des $C_2F_5NO^+$ -Ions zunimmt. In einem einfachen Ionen-Ejectionexperiment kann man zeigen, daß das $C_2F_5NO^+$ -Ion, m/e 149, durch die Reaktion des CF_3^+ -Ions mit dem neutralen C_2F_6NO gebildet wird.



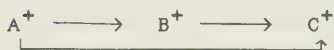
In einem weiteren Ionen-Ejectionexperiment kann man feststellen, daß das nun sowohl primär durch Elektronenstoßionisation als auch sekundär durch Ionen-Molekül-Reaktion gebildete $C_2F_5NO^+$ -Ion (m/e 149) zu den folgenden drei Produkten reagiert (Abb. 5.2):



Daß man auch mit der Ionen-Selektionsmethode zum selben Er-

gebnis gelangt, zeigen die Spektren in Abb. 5.3. Nachdem das CF_3^+ -Ion selektiv in der ICR-Zelle isoliert wurde, reagiert es zu den gleichen Produkten. Das Spektrum b) in Abb. 5.3 enthält nur Signale von Ionen der Masse m/e 130, m/e 168 und m/e 218.

Der Unterschied zwischen den beiden Mehrfachresonanzmethoden - Ionen-Ejection und Ionen-Selektion - wird bei der Untersuchung von konsekutiven Reaktionssystemen deutlich. Mit der Ionen-Ejectionsmethode läßt sich jeweils nur ein Reaktionsschritt (oder Parallelreaktionen) eindeutig identifizieren. So ist die Frage, ob das Edukt A^+ im folgenden Schema direkt zum Produkt C^+ oder über das Zwischenprodukt B^+ reagiert, mit dieser Methode nicht einfach zu beantworten.



Sie läßt sich jedoch leichter beantworten, wenn man mit Hilfe der Ionen-Selektionsmethode die konsekutiven Reaktionswege des Eduktes A^+ verfolgt. Durch Varlierung der Reaktionszeit nach der Selektion des A^+ kann man Zeitkurven von den auftretenden Produktionen aufnehmen. Aus den charakteristischen Kurvenverläufen lassen sich dann Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen ziehen.

Neben der Anwendung bei der Untersuchung von Reaktionsmechanismen kann die Ionen-Selektionsmethode auch eingesetzt werden, um kinetische Messungen (z.B. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante) durchzuführen oder die Abhängigkeit der Ionen-Molekül-Reaktionen von der kinetischen Energie der Ionen zu untersuchen. Für das letz-

tere braucht man nur einen zusätzlichen Anregungspuls anzuwenden, um das selektierte Ion auf die gewünschte kinetische Energie zu bringen.

Es hat sich in der Praxis gezeigt, daß die erwähnten Anwendungsmöglichkeiten der Ionen-Selektionsmethode nicht wahrgenommen werden können, wenn die interessierenden Ionen in zu geringer Konzentration vorkommen. Anders als die Ionen-Ejectionmethode, mit der man auch Ionen-Molekül-Reaktionen von Ionen von sehr geringer Konzentration identifizieren kann, braucht man zur Anwendung dieser Methode genügend hohe Ionenzahl, um halbwegs empfindliche Signale zu erhalten. In diesem Zusammenhang kommt es daher bei der Selektion von Ionen nicht nur auf die vollständige Eliminierung der übrigen Ionen, sondern gleichzeitig auf die Schonung der zu untersuchenden Ionen an. Um einen Verlust der Ionen zu verhindern, wurde das Edukt mit einem "Sicherheitsgürtel" von ca. 10 kHz versehen. Ionen, deren Cyclotronfrequenz innerhalb dieses Sicherheitsgürtels liegen, können unmittelbar nach der breitbandigen Ejection der meisten Ionen dann mit Hilfe von schmalbandigen Ejectionpulsen eliminiert werden (siehe Pulssequenz d) in Abb. 5.1; zur Optimierung der Ejectionparameter siehe den nächsten Abschnitt).

5.2. Optimierung der Ejectionparameter

Für die Anregung bzw. Ejection von Ionen können folgende Parameter variiert werden:

- Dauer des Anregungs- bzw. Ejectionpulses,
- Frequenz des HF-Anregungsfeldes,
- Amplitude des HF-Anregungsfeldes.

Bei der Untersuchung von Reaktionswegen mit Hilfe der Ionen-Ejectionmethode wendet man Ejectionpulse an, um Ionen von ausgewählter Masse (Edukte) zu löschen. Dabei sollen die oben genannten Ejectionparameter so optimiert werden, daß die folgenden Punkte gewährleistet sind:

- Stoßfreie Ejection, d.h. die zu löschenden Ionen sollen während ihrer Ejectionphase keine Stöße mit den neutralen Teilchen erleiden.
- Ejection mit hoher Massenauflösung, d.h. die zu löschenden Ionen sollen unter Schonung der in der Massenskala benachbarten Ionen angeregt und dann an den Zellplatten entladen werden.

Zum Problem der stoßfreien Ejection sei an das letzte Kapitel erinnert. Es wurde dort festgestellt, daß eine stoßfreie Anregung von Ionen bis zu den Seitenplatten der ICR-Zelle nicht möglich ist, wenn bei einem Arbeitsdruck von $p > 1 \times 10^{-8}$ Torr ein starkes Magnetfeld, z.B. 7.02 T, verwendet wird. Durch reaktive Ionen-Molekül-Stöße während der Anregung von Ionen können jedoch unerwünschte Produkte entstehen, die dann im ICR-Spektrum auftreten und dessen Interpretation erschweren. Eine Lösung wäre wie erwähnt, den Arbeitsdruck so weit zu erniedrigen, daß solche Stöße während der Ejectionphase zu vernachlässigen sind.

Eine andere Möglichkeit, die Ionen-Molekül-Stöße während der

Ejectionphase zu unterdrücken, ist, die zu löschenden Ionen nicht gegen die Seitenplatten, sondern gegen die Trappingplatten der ICR-Zelle axial zu beschleunigen. Die Ionen können dann an den Trappingplatten entladen werden, bevor sie größeren Bahnradius und damit höhere Geschwindigkeit erreichen (z-Ejection). Solche axiale Beschleunigung der Ionen kann gewährleistet werden, wenn die Frequenz des HF-Anregungsfeldes größer als die effektive Cyclotronfrequenz der Ionen ist ("off-resonance"-Anregung).

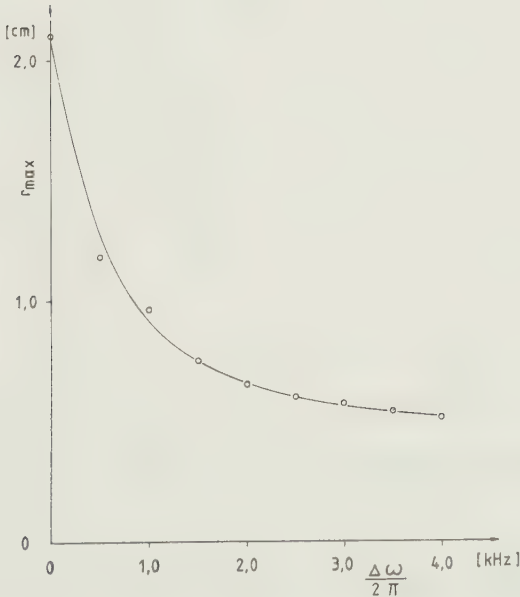


Abb. 5.4 Berechnete maximale Bahnradien als Funktion von $\Delta \omega (= \omega_{\text{ex}} - \omega_{\text{eff}})$.

Man kann nun über die Ermittlung des linearen Anregungsbereiches bei einem gegebenen Druck - siehe dazu Kap. 4 - die Anregungsfrequenz so wählen, daß der maximale Bahnradius der Ionen $r_{\max}$ innerhalb des linearen Bereiches liegt. Berechnungen von $r_{\max}$ als Funktion von Anregungsfrequenz ω_{ex} zeigen, daß $r_{\max}$ auf weniger als ein Viertel des Zellradius reduziert werden kann. Es wurde ein Computerprogramm [77], das den Cyclotronradius der angeregten Ionen durch die Lösung der Bewegungsgleichung (2.3) mit dem Anregungspotential (2.5) nach dem Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung berechnet, verwendet. Abb. 5.4 zeigt die Abhängigkeit des maximalen Bahnradius von ω_{ex} für ein C_6H_6^+ -Ion. Wenn jedoch der Probedruck zu hoch ist ($p > 1 \times 10^{-6}$ Torr), kann eine stoßfreie Ejection von Ionen auch durch deren axiale Beschleunigung nicht erreicht werden. Daher müssen die beiden Parameter Anregungsfrequenz und Probedruck abhängig voneinander variiert werden, um eine optimale Ejection von Ionen zu ermöglichen.

Zum Problem der Ejection von Ionen einer ausgewählten Masse mit hoher Massenauflösung muß man wissen, daß bei endlicher Ejectionpulsdauer aufgrund der Beziehung, $\Delta\tau \Delta\omega = 2\pi$ [62], eine Frequenzverteilung des HF-Anregungsfeldes vorliegt. Sie ist umso kleiner, je länger die Ejectionpulsdauer ist. Daher kann eine scharfe Trennung der in der Massenskala unmittelbar benachbarten Ionen durch genügend lange Ejectionpulsdauer erreicht werden.

Am Beispiel des Brombenzols kann dies experimentell gezeigt werden. Das ICR-Spektrum in Abb. 5.6.a) zeigt die beiden Isotopen-

peaks von $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}^+$ bei m/e 156 und m/e 158. Ferner ist ein Peak bei m/e 154 zu sehen. Abb. 5.5 stellt Frequenzspektren dar, die von HF-Anregungspulsen mit der Resonanzfrequenz dieser drei Ionen und bei einer Pulsdauer von $200 \mu\text{s}$ erzeugt werden. Aus der oben genannten Beziehung ergibt sich, daß die Überlappung dieser Frequenzspektren mit längerer Pulsdauer abnimmt. Eine scharfe Trennung der drei genannten Massen sind daher mit Hilfe längerer Pulsdauer möglich.

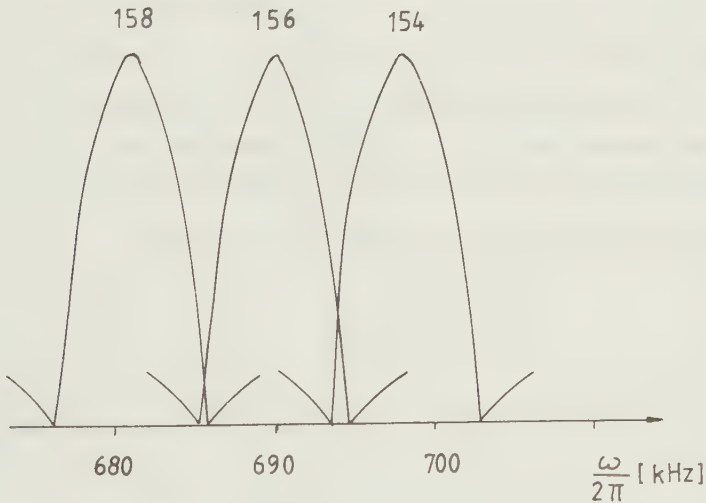
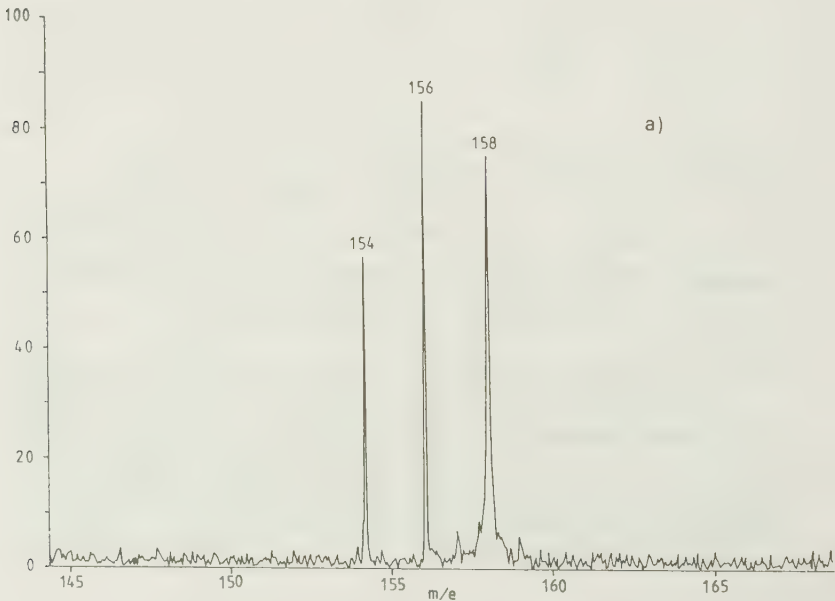


Abb. 5.5 Frequenzspektren von HF-Pulsen der Dauer $\tau = 200 \mu\text{s}$ und der Frequenz $\omega = \omega_{\text{eff}}$ (m/e 154, 156, 158).

Bei der Ejection von Ionen mit m/e 156 treten aber unterschiedliche Ejectionverhalten der beiden benachbarten Ionen auf. Während die Ionen mit der kleineren Masse (m/e 154) fast unabhängig von der Pulsdauer in der ICR-Zelle erhalten bleiben, nimmt der Verlust von

Ionen mit der höheren Masse (m/e 158) mit der Ejectionpulsdauer ab (Abb. 5.6.b)). Dieser Unterschied kann dadurch erklärt werden, daß die Ionen bei m/e 154 mit einer niedrigeren Frequenz, d.h. $\omega_{ex} = \omega_{eff}(m/e$ 156) $< \omega_{eff}(m/e$ 154), angeregt werden. Es kommt zur Dämpfung der axialen Ionenbewegung (vgl. Kap. 2). Die Ionen mit m/e 158 werden dagegen in axialer Richtung beschleunigt, da $\omega_{ex} > \omega_{eff}(m/e$ 158) ist. Der erhöhte Verlust der Ionen mit m/e 158 infolge der z-Ejection kann beim Löschen von Ionen mit m/e 156 weitgehend durch längere Pulsdauer unterdrückt werden. Das Spektrum in Abb. 5.6.c) bestätigt dies. Eine scharfe Trennung des m/e 156 von m/e 158 wurde mit einer Ejectionpulsdauer von 2,5 ms erreicht, während bei einer kürzeren Pulsdauer die Ionen mit m/e 158 aufgrund stärkerer Überlappung der Frequenzverteilungen teilweise oder ganz verloren gingen.



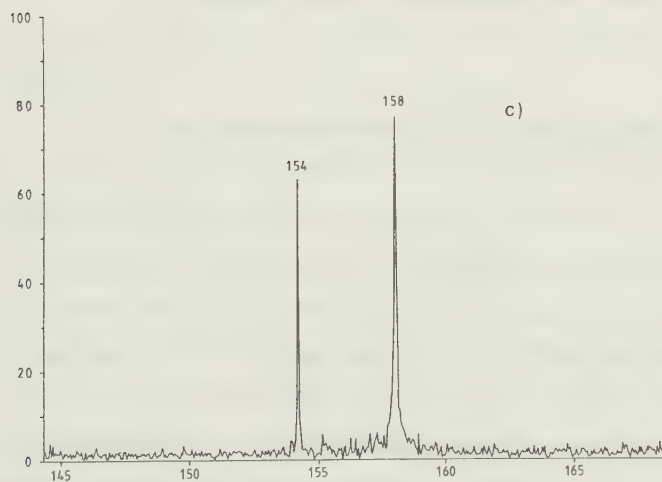
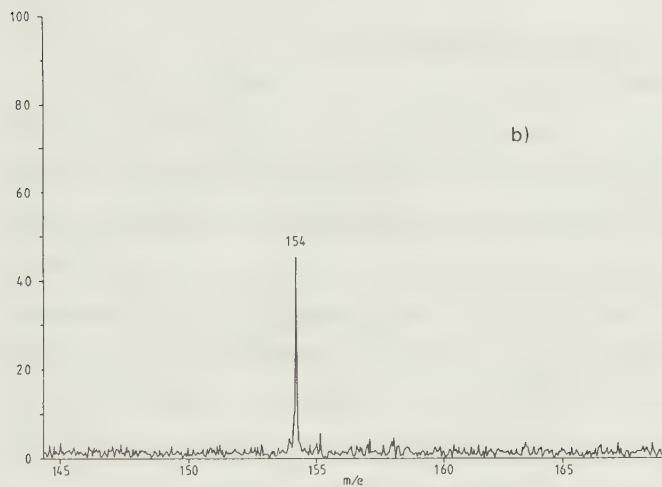


Abb. 5.6 Doppelresonanzspektren von Brombenzol bei unterschiedlicher Pulsdauer;

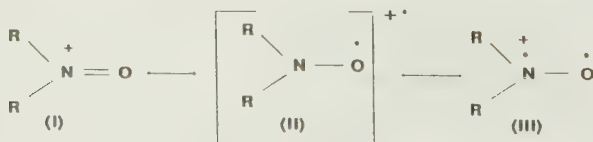
- a) Ejectionpulsdauer 0 μ s
- b) Ejectionpulsdauer 400 μ s
- c) Ejectionpulsdauer 2,5 ms.

6. Ionenchemie des Di-t-Butylnitroxyls

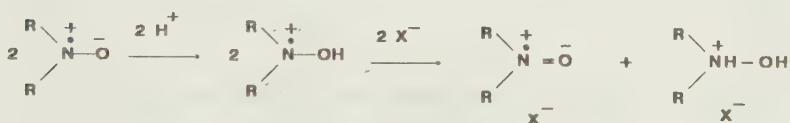
Die Ionenchemie des Di-t-Butylnitroxyls, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NO}\cdot$, wurde in zwei Abschnitten untersucht. Im ersten Abschnitt wurden unimolekulare Zerfallsreaktionen des durch Elektronenstoß ionisierten Nitroxylradikals untersucht. Dabei wurden neben dem FT-ICR-Spektrometer auch Sektorfeldmassenspektrometer verwendet. Im zweiten Abschnitt wurden dann mit Hilfe des FT-ICR-Spektrometers bimolekulare Reaktionen untersucht. Das hier verwendete Di-t-Butylnitroxyl wurde nach der in Literatur [52] angegebenen Methode hergestellt.

6.1. Elektronenstoßionisation des Di-t-Butylnitroxyls

Es wird allgemein angenommen, daß bei der Elektronenstoßionisation eines neutralen Moleküls ein Moleküllon mit lokalisierter Ladung am elektronegativsten Atom entsteht. Im Falle des vorliegenden Nitroxylradikals mit einem ungepaarten Elektron ist die Frage, welches Elektron beim Elektronenstoß entfernt wird und welche Form das Moleküllon nach der Ladungsverteilung annimmt, nicht ohne weiteres zu beantworten. Nach Morrison und Mitarbeiter [63] sind folgende Moleküllonstrukturen denkbar:



Von diesen Möglichkeiten ist die Struktur (I) mit gerader Elektronenzahl am wahrscheinlichsten. Dies wird durch die Tatsache bestätigt, daß man solch ein Ion bei der Disproportionierung eines protonierten Nitroxyls auch in Lösung erhalten kann [64].



Andererseits lassen sich aber manche Fragmentierungsschritte besser interpretieren, wenn man die Struktur (III) annimmt.

Die Stabilität des Molekülions zeigt sich vor allem darin, daß das Moleküliion auch bei hoher Elektronenenergie in Massenspektrum mit merklicher Intensität auftritt.

6.2. Unimolekulare Reaktionen des Di-*t*-Butylnitroxyls

6.2.1. Massenspektrum und ICR-Spektrum

Tab. 6.1 enthält sowohl das Massenspektrum als auch das ICR-Spektrum des $(t\text{-Bu})_2\text{NO}\cdot$. Das Massenspektrum wurde mit einem konventionellen Sektorfeldmassenspektrometer des Typs CH 7 MAT Varian aufgenommen. Die Meßbedingungen waren: Elektronenenergie 70 eV und

Probendruck $p = 1 \times 10^{-6}$ Torr. Zur Aufnahme des ICR-Spektrums wurde die gleiche Elektronenenergie (70eV), jedoch ein Probendruck von $p = 5 \times 10^{-9}$ Torr verwendet. Dieser niedrige Druck war nötig, um Ionen-Molekül-Reaktionen vor der Detektion der Ionen zu unterdrücken.

Tab. 6.1 ICR- und Massenspektrum des Di-t-Butylnitroxyls bei einer Elektronenenergie von 70 eV.

m/e		Ion	relative Intensität	
			MS	ICR
145	$(M+1)^+$	$C_8H_{19}NO^+$	2.1	8.2
144	M^+	$C_8H_{18}NO^+$	7.7	10.1
129		$C_7H_{16}NO^+$	5.3	
114		$C_6H_{12}NO^+$	1.1	9.2
98		$C_6H_{12}N^+$	1.6	
90		$C_4H_{12}NO^+$	1.1	
89		$C_4H_{11}NO^+$	5.2	5.9
88		$C_4H_{10}NO^+$	12.6	18.5
74		$C_3H_8NO^+$	20.1	25.0
73			3.8	
72		$C_4H_{10}N^+$	3.8	7.0
70		$C_4H_8N^+$	1.1	
59			0.9	
58		$C_3H_8N^+$	16.1	19.3

57	$C_4H_9^+$	100.0	100.0
56	$C_3H_6N^+$	14.5	23.0
55	$C_4H_7^+$	3.5	3.2
44	$C_3H_8^+$	1.1	
43	$C_3H_7^+$	2.5	2.9
41	$C_3H_5^+$	45.4	52.0
39	$C_3H_3^+$	8.2	9.9
30	CH_4N^+	2.0	
29	$C_2H_5^+$	21.8	20.9
27	$C_2H_3^+$	3.5	5.4

Die beiden Spektren in Tab. 6.1 zeigen ähnliche Intensitätsverteilungen der Fragmentionen. Das intensivste Signal ist dem Ion mit der Masse 57, $C_4H_9^+$, zuzuschreiben, und das Signal des Molekülions hat trotz der 70 eV Ionisierungsenergie relativ hohe Intensität. Ferner enthalten die beiden Spektren wichtige Fragmentionen wie $(M-15)^+$, $(M-30)^+$ und $(M-56)^+$ sowie für eine aliphatische Verbindung typische Ionenserien mit m/e 57, 43, 29, und 55, 41, 27 im unteren Massenbereich. Ein Unterschied zwischen den beiden Spektren wird in Tab. 6.1 ersichtlich. Im Gegensatz zum Massenspektrum treten im ICR-Spektrum einige Fragmentionen gar nicht auf, die im Massenspektrum in sehr geringer Konzentration entstehen. Der Grund dafür liegt einerseits in der relativ großen Zeitspanne zwischen Erzeugung und Detektion von Ionen in der FT-ICR-Spektrometrie (einige ms; in einem Sektorfeldmassenspektrometer beträgt die Zeitspanne weniger als 20 μ s), so daß schnell zerfallende Ionen nicht beobachtet werden können, an-

dererseits in der relativ geringen Dynamik des FT-ICR- Spektrometers (1:200) [65]. Der dynamische Bereich eines Sektorfeldmassenspektrometers ist dagegen sehr viel größer (1:100.000) .

Interessant ist das Ion mit der m/e 145. Seine Intensität ist weit größer als die des ^{13}C -Isotopenpeaks vom Moleküllion. Nach der exakten Massenbestimmung mit Hilfe der FT-ICR-Technik hat es die Summenformel $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NO}^+$, ist also ein protoniertes Molekül. Da der Druck in der Ionenquelle des CH 7 mit 1×10^{-6} Torr sehr niedrig war, ist die Bildung des protonierten Moleküllions durch Ionen-Molekül-Reaktion wenig wahrscheinlich. $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NO}^+$ kann vielmehr durch Reaktion des Nitroxylradikals mit dem im Einlaßsystem vorhandenen H_2O gebildet worden sein.

6.2.2. Exakte Massenbestimmung

Die exakte Bestimmung der Ionenmasse und deren Elementzusammensetzung wurde in Abwesenheit von Kalbriersubstanz mit Hilfe der FT-ICR-Hochauflösungsmethode durchgeführt. Zuvor wurde die Massenkalisierung des FT-ICR-Gerätes mit Perfluortributylamin und dem im Vakuumsystem stets vorhandenen H_2O vorgenommen. Die dabei verwendeten Meßparameter waren: V_T (Trappingspannung der ICR-Zelle) = 1V, EE (Gitterpulslänge) = 40ms, Elektronenenergie 70eV und $p = 5 \times 10^{-9}$ Torr. Die Massenbestimmung wurde unmittelbar nach der Kalibrierung des FT-ICR-Gerätes durchgeführt, da Potentialänderungen an den

Zellplatten wegen Verunreinigung auftreten und dadurch eine Verschiebung der effektiven Cyclotronfrequenz der Ionen verursacht werden kann.

Tab. 6.2 Massenkalkibrierung des FT-ICR-Spektrometers.

Ion	Lit. Wert	Exp. Masse	Fehler
	(amu)	(amu)	(ppm)
H_2O^+	18.010016	18.010014	0.1
CF_3^+	68.994665	68.994651	0.2
C_3F_5^+	130.991474	130.991440	0.26
$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}^+$	263.986571	263.986737	-0.6

Tab. 6.2 enthält das Ergebnis der Massenkalkibrierung. Der mittlere Fehler beträgt 0.29 ppm. Tab. 6.3 enthält die gemessenen Werte für die Fragmentionen des Di-t-Butylnitroxyls. Hier beträgt der mittlere Fehler 0.88 ppm. Eine eindeutige Bestimmung der Elementzusammensetzung der Ionen ist damit möglich.

Tab. 6.3 Exakte Massenbestimmung der Fragmentionen des Di-t-Butylnitroxyls.

Ion	exakte Masse	exp. Masse	Fehler
	(amu)	(amu)	(ppm)
$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NO}^+$	145.146116	145.146335	1.5
$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NO}^+$	144.138291	144.138315	0.17
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}^+$	114.091341	114.091304	-0.3

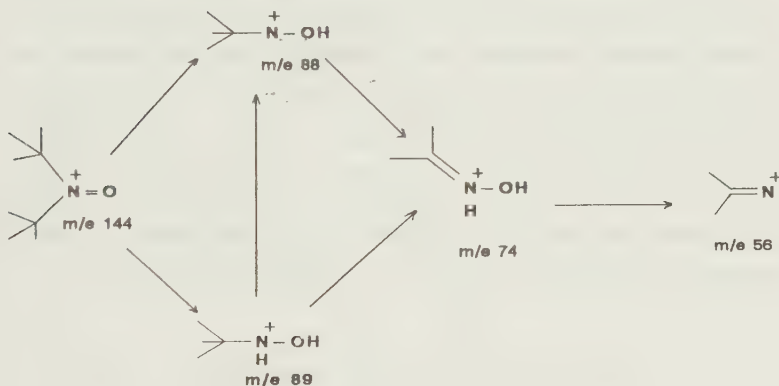
$C_6H_{12}N^+$	98.096426	98.096400	-0.27
$C_4H_{12}NO^{+}$	90.091341	90.091014	-3.6
$C_4H_{11}NO^{+}$	89.083515	89.083546	0.35
$C_4H_{10}NO^+$	88.075690	88.075699	0.1
$C_3H_8NO^+$	74.060040	74.060016	-0.32
$C_4H_{10}N^+$	72.080776	72.080093	-1.15
$C_3H_8N^+$	58.065126	58.065051	-1.3
$C_4H_9^+$	57.069877	57.069863	-0.24
$C_4H_8^+$	56.062052	56.619990	-0.9
$C_3H_6^+$	41.038577	41.038552	-0.6
$C_3H_3^+$	39.022927	39.022988	1.6

6.2.3. Metastabile Zerfallsreaktionen und Fragmentierungen des Di-t-Butylnitroxyls

Um das Massenspektrum des Nitroxylradikals besser interpretieren zu können, wurden die Ionen auch nach ihren metastabilen Zerfallsreaktionen untersucht. Diese Untersuchung wurde an einem doppel-fokussierenden Massenspektrometer des Typs Finnigen MAT 8222 durchgeführt. Unter Anwendung der sogenannten "Linked Scan"-Technik (siehe Kapitel 3.2.3) war es möglich, die metastabilen Zerfälle von Ionen zu beobachten und eindeutige Zuordnungen von "Mutter"- und "Tochter"-Ionen zu sichern. Das Ergebnis ist in Abb. 6.1 dargestellt. Es sei jedoch angemerkt, daß nicht jeder mögliche unimolekulare Zer-

fallsschritt als metastabiler Prozeß beobachtet werden kann.

Wie Abb. 6.1 zeigt, finden drei miteinander konkurrierende metastabile Zerfallsreaktionen des Molekülions, m/e 144, statt. Die folgenden beiden Reaktionen verlaufen über Umlagerung und erzeugen relativ intensive metastabile Peaks.



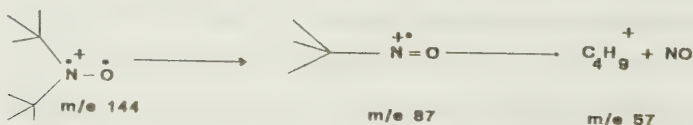
Das Ion mit m/e 89, $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}^+$, zerfällt teilweise unter H-Abspaltung in das Ion mit m/e 88, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}^+$. Die beiden Zerfallsreihen enden dann beim Ion mit m/e 56, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$.

Weniger intensiv ist das metastabile Signal des $(\text{M}-15)^+$ -Ions mit m/e 129. Es entsteht durch Eliminierung einer CH_3 -Gruppe. Es handelt sich dabei um eine α -Abspaltungsreaktion. Das so gebildete $(\text{M}-15)^+$ -Ion zerfällt ebenfalls durch Eliminierung einer weiteren CH_3 -Gruppe zum $(\text{M}-30)^+$ -Ion, m/e 114. Hierbei konnte auf Grund der exakten Massenbestimmung (Tab. 6.3) ausgeschlossen werden, daß $(\text{M}-15)^+$ - und $(\text{M}-30)^+$ -Ionen durch Abspaltung von NO - oder OCH_2 -Gruppen gebildet werden.

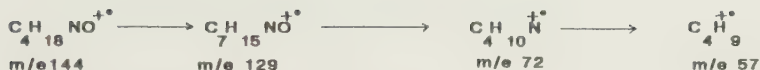
Im Massenspektrum sowie im ICR-Spektrum in Tab. 6.1 wird das intensivste Signal durch das Ion mit m/e 57, $C_4H_9^+$, erzeugt. Wenn der direkte Zerfall des Molekülions zum Ion $C_4H_9^+$ als metastabiler Prozeß auch nicht beobachtet werden konnte, so ist zu vermuten, daß er für die hohe Konzentration an $C_4H_9^+$ -Ionen nach einer Ionisation des Di-*t*-Butylnitroxyls mit hoher Elektronenenergie (70eV) verantwortlich ist. Demnach verläuft er über die Spaltung der C-N-Bindung, die durch die Ladung am N-Atom initiiert wird. (Induktiver Effekt). Diese Vermutung stützt sich auf die allgemeine Erkenntnis, daß im Vergleich zu Umlagerungsreaktionen Spaltung von Einfachbindungen hohe Frequenzfaktoren für die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante aufweist und daher schon in der Ionenquelle vollständig erfolgen kann.



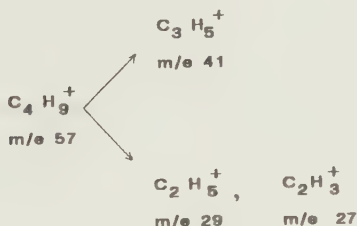
Denkbar ist auch der folgende Zerfallsmechanismus des Molekülions zum Ion $C_4H_9^+$:



Jedoch konnte ein Fragmention, $C_4H_9NO^+$ mit m/e 87, nicht beobachtet werden. Experimentell bestätigt ist aber die folgende Zerfallsreihe, die ebenso zur Bildung des Ions $C_4H_9^+$, m/e 57, führt (Abb. 6.1):



Das Ion C_4H_9^+ selbst zerfällt dann, begleitet von H-Wanderung, in einer für gesättigte Carbenium-Ionen typischen Weise zu Produkten wie den Ionen mit $m/e\ 41$, 29 und 27 (Abb.6.1).



Endprodukte anderer Zerfallsreihen sind ebenfalls Kohlenwasserstoff-Ionen sowie stickstoffhaltige Verbindungen. Sie kommen jedoch in relativ geringer Konzentration vor.

Das im Massenspektrum vorkommende $(M+1)^+$ -Ion wurde auch nach seinen metastabilen Zerfallsreaktionen untersucht. Wie das Molekülion zerfällt das $(M+1)^+$ -Ion vorwiegend durch Umlagerung zum Ion $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}^+$, $m/e\ 89$. Es wurde aber auch eine Zerfallsreaktion unter H-Abspaltung zum Molekülion festgestellt. Ebenso kann ein direkter Zerfall zu C_4H_9^+ durch Spaltung der C-N-Bindung nicht ausgeschlossen werden

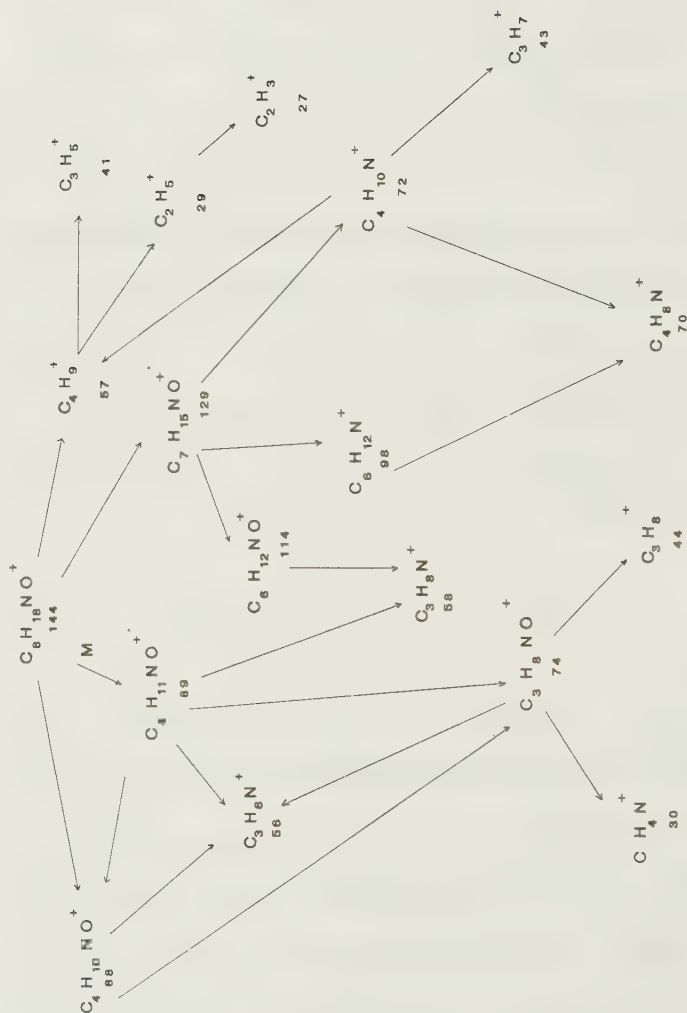


Abb. 6.1 Schematische Darstellung der unimolekularen Zerfallsreaktionen des Di-t-Butylnitroxyls.

6.3. Bimolekulare Reaktionen des Di-t-Butylnitroxyls

6.3.1. ICR-Spektrum

Abb. 6.2 enthält drei ICR-Spektren von Di-t-Butylnitroxyl, die bei einem Druck von 1×10^{-7} Torr jeweils nach 0,01 s, 1,0 s und 10,0 s Reaktionszeit aufgenommen wurden. Man kann feststellen, daß bereits nach 1,0 s Reaktionszeit fast alle Fragmentionen, die durch Elektronenstoßionisation des Nitroxyls entstehen, weiter reagiert haben. Mit großer Ausbeute bildet sich das Molekülion mit m/e 144, $C_8H_{18}NO^+$. Nach noch längerer Reaktionszeit entstehen außerdem auch Ionen höherer Masse mit $m/e > 200$.

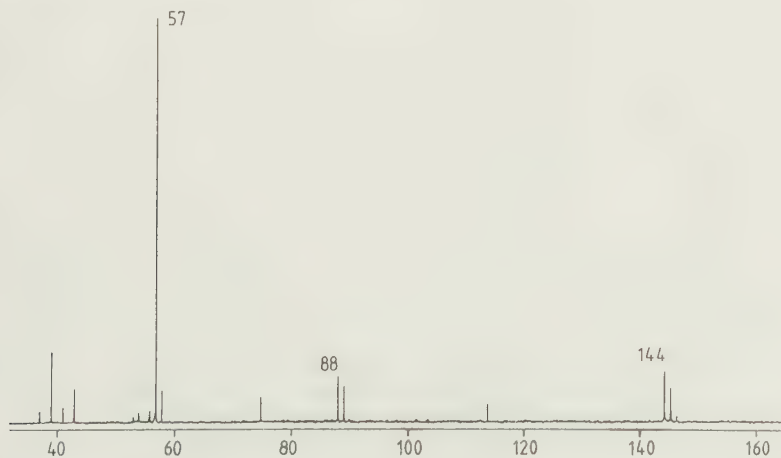


Abb. 6.2.a) ICR-Spektrum des Di-t-Butylnitroxyls;
Trappingdauer 0,01 s.

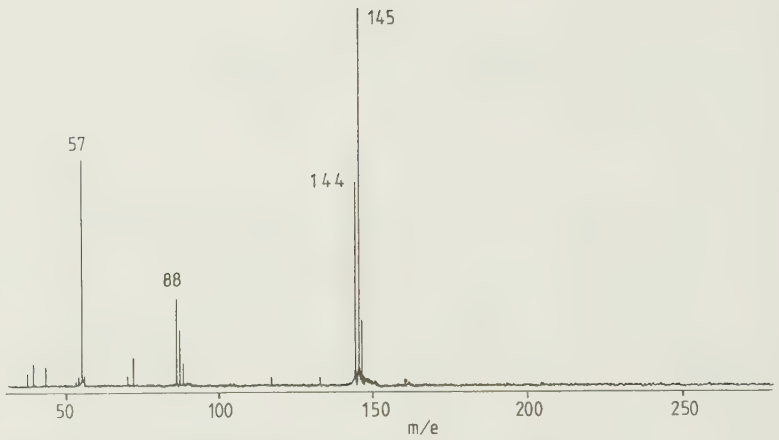


Abb. 6.2.b) ICR-Spektrum des Di-t-Butylnitroxyls;
Trappingdauer 1,0 s.

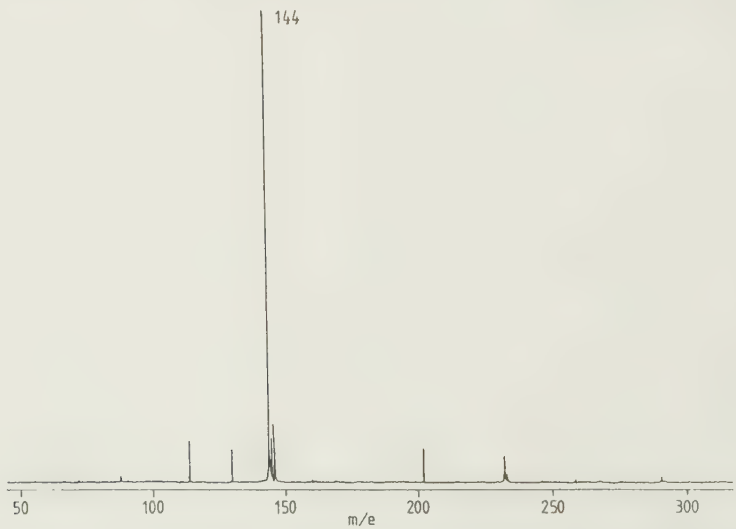


Abb. 6.2.c) ICR-Spektrum des Di-t-Butylnitroxyls;
Trappingdauer 10.0 s.

Um Ionen, die in geringer Konzentration entstehen, besser sichtbar zu machen, wurde deren Signalempfindlichkeit dadurch verbessert, daß die Gesamtzahl der Ionen in der ICR-Zelle durch Eliminierung von bekannten Ionen, die intensive Signale erzeugen, reduziert wurde (Abb. 6.3). So konnten durch Eliminierung von Moleküllionen mehrere Produkte im höheren Massenbereich ($200 < m/e < 300$) besser untersucht werden.

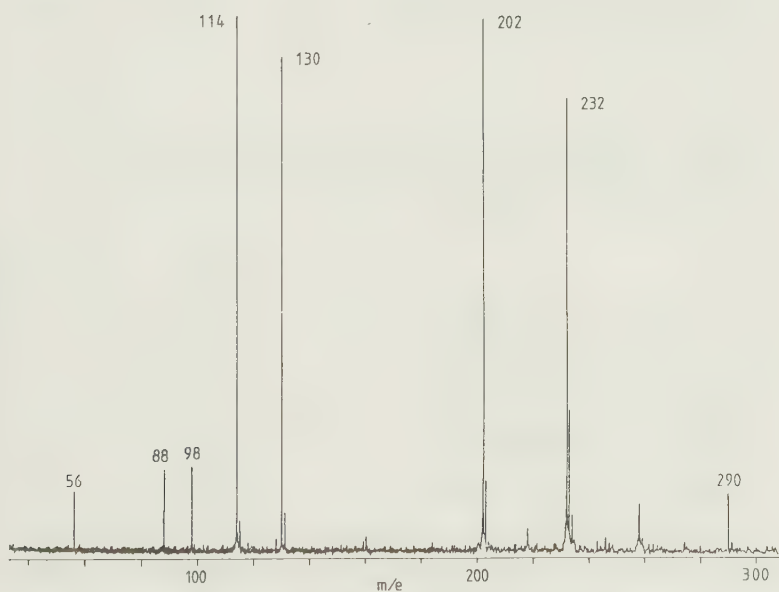


Abb. 6.3 Verbesserung des Signal-zu-Rauschverhältnisses durch Reduzierung der Gesamtionenanzahl; aufgenommen durch Ejection von Moleküllion (m/e 144) nach 10,0 s Trappingdauer (vgl. Abb.6.2.c)).

6.3.2. Exakte Massenbestimmung und Hochauflösung

Die genaue Elementzusammensetzung der Produkte, die durch Ionen-Molekül-Reaktionen gebildet werden, wurde mit der schon erwähnten Methode ermittelt. Die Massenkali­brierung des FT-ICR-Spektrometers unmittelbar vor den Messungen zur exakten Massenbestimmung war auch hier unerläßlich.

Tab. 6.4 Exakte Massenbestimmung von Produkten der Ionen-Molekül-Reaktionen des Di-*t*-Butylnitroxyls.

Ion	Lit. Wert (amu)	Exp. Masse (amu)	Fehler (ppm)
$C_{16}H_{38}N_2O_2^+$	290.292780	290.293054	1.0
$C_{12}H_{28}N_2O_2^+$	232.214530	232.214808	1.2
$C_{12}H_{28}NO^+$	202.216541	202.216550	0.04
$C_8H_{20}NO^+$	146.153941	146.153849	0.63
$C_8H_{19}NO^+$	145.146116	145.146335	1.51
$C_8H_{18}NO^+$	144.138291	144.138315	0.17
$C_8H_{20}N^+$	130.159026	130.159097	0.55
$C_7H_{16}N^+$	114.127726	114.127666	0.53
$C_5H_{12}NO^+$	102.091341	102.091265	0.75
$C_6H_{12}N^+$	98.096426	98.096400	0.27
$C_4H_{11}NO^+$	89.083515	89.083566	0.57

$C_3H_{10}NO^+$	88.075690	88.075699	0.1
$C_4H_{10}N^+$	72.080776	72.080805	0.4
$C_3H_6N^+$	56.049476	56.049485	0.16

Tab. 6.4 enthält das Ergebnis der exakten Massenbestimmung. Der Fehler liegt im Bereich 0,1 - 2,0 ppm. Es ist somit für den untersuchten Massenbereich, m/e 20 - 350, eine eindeutige Zuordnung von Summenformel möglich; denn mit der Ionenmasse steigt auch die Zahl der möglichen Kombinationen von Elementen. Es ist ferner festgestellt worden, daß der Fehler in der exakten Massenbestimmung für Peaks mit geringem Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf Grund der geringen digitalen Datenpunkte größer ist, als für Peaks mit relativ großem S/N-Verhältnis.

Parallel zur exakten Massenbestimmung wurden mit der FT-ICR-Technik Spektren mit Ultrahochauflösung aufgenommen. Abb. 6.4 zeigt solche Hochauflösungsspektren vom Dublett bei m/e 114 als Funktion von Trappingdauer. Nach der exakten Massenanalyse besteht der Dublett aus $C_6H_{12}NO^+$ und $C_7H_{16}N^+$. $C_6H_{12}NO^+$ reagiert als primäres Fragmentation durch Ionen-Molekül-Reaktionen rasch weiter und verschwindet daher mit der Reaktionsdauer aus der ICR-Zelle, während $C_7H_{16}N^+$ erst durch Ionen-Molekül-Reaktionen gebildet wird. Weitere Dublett-Spektren wurden bei m/e 74 ($C_4H_{12}N^+$, $C_2H_0NO^+$), m/e 58 ($C_3H_8N^+$, $^{13}CC_3H_9^+$) und m/e 56 ($C_4H_8^+$, $C_3H_6N^+$) beobachtet.

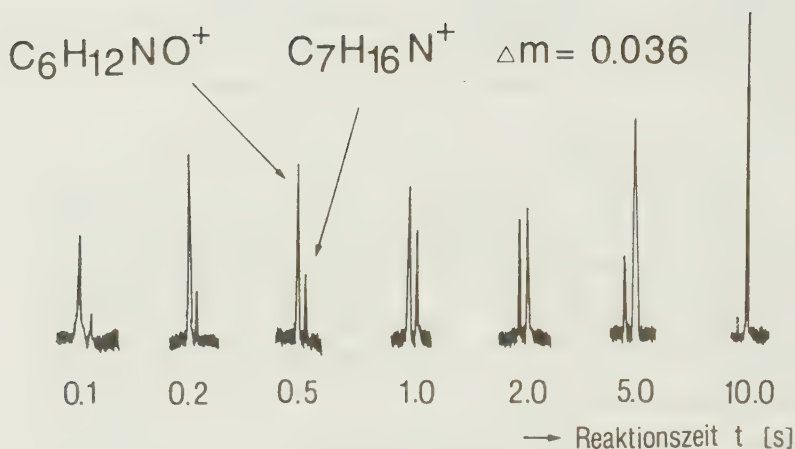


Abb. 6.4 Zeitabhängigkeit der relativen Intensitäten der Ionen mit m/e 114.

6.3.3. Ionen-Molekül-Reaktionen

Die Ionen-Molekül-Reaktionen des Di-*t*-Butylnitroxyls wurden mit der im Kap. 5 beschriebenen FT-ICR-Mehrfachresonanzmethode untersucht. Die neutralen Produkte der Ionen-Molekül-Reaktionen lassen sich mit dieser Methode direkt nicht nachweisen. In einigen Fällen können sie jedoch leicht postuliert werden. Eine Zusammenfassung der entdeckten Reaktionen ist im Abb. 6.5 in schematischer Form wiedergegeben.

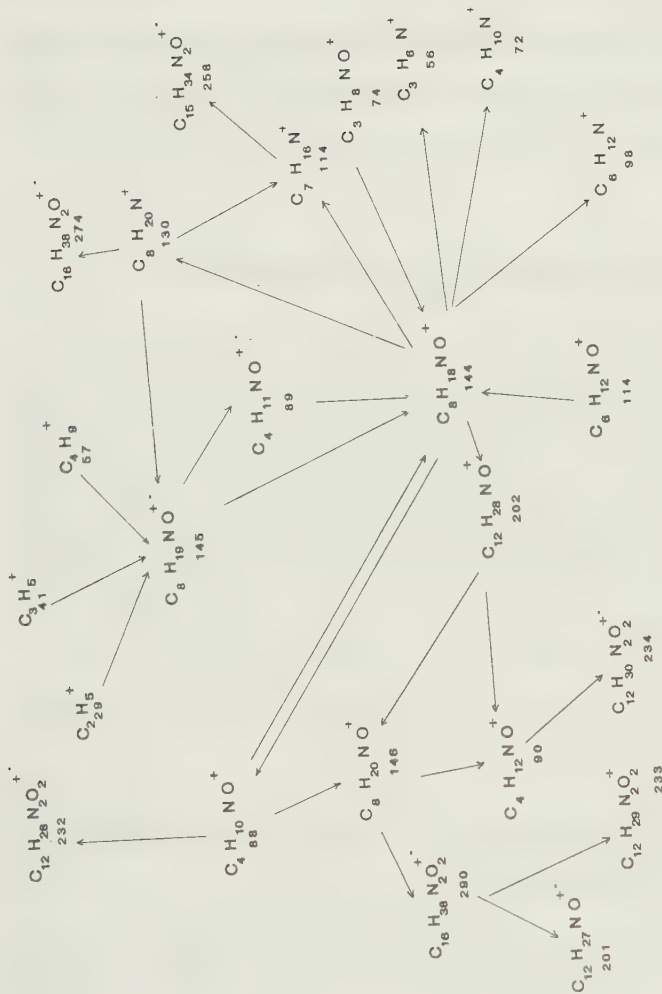
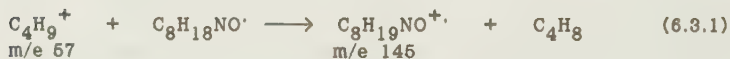


Abb. 6.5 Schematische Darstellung der Ionen-Molekül-Reaktionen des Di-t-Butylnitroxyls.

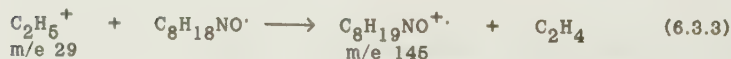
Zu erwähnen ist hierbei, daß die Ionenchemie des Di-t-Butyl-nitroxyls auf positive Ionen beschränkt ist, da in der ICR-Zelle keine negativen Ionen von diesem Nitroxylradikal erzeugt werden konnten (vgl. Kap.7).

Ionen-Molekül-Reaktionen von primären Fragmentionen

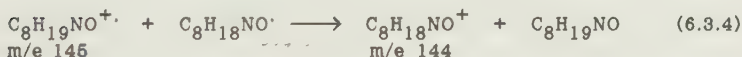
Die bei der Elektronenstoßionisation des Di-t-Butylnitroxyls gebildeten Fragmentionen reagieren fast vollständig mit dem neutralen Nitroxylradikal. Die primären Ionen-Molekül-Reaktionen finden vorwiegend unter Proton- oder Ladungsübertragung statt. Das Ion C_4H_9^+ mit m/e 57, welches bei Elektronenstoßionisation (70 eV) als Basispeak entsteht, reagiert mit dem neutralen Nitroxylradikal unter Abgabe eines Protons.



Analoge Protontransferreaktionen konnten auch von folgenden Carbenium-Ionen beobachtet werden:

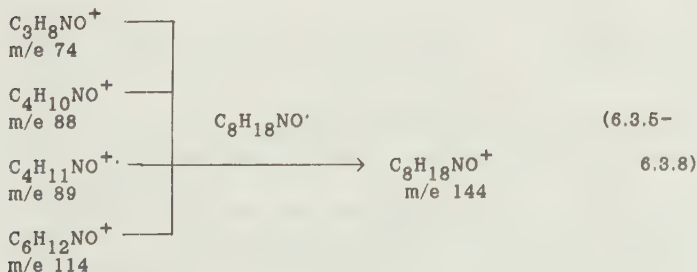


Diese Reaktionen verlaufen schnell. Als neutrale Produkte entstehen höchstwahrscheinlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Als Produktion bildet sich immer das protonierte Molekül mit m/e 145, das seinerseits rasch mit dem neutralen Radikal unter Ladungsübertragung zum Moleküllon weiterreagiert.



Denkbar ist auch, daß die Reaktion (6.3.4) unter H-Atomtransfer stattfindet. Diese Möglichkeit kann mit den Mitteln der FT-ICR-Multiresonanztechnik nicht ausgeschlossen werden. Sie ist jedoch weniger wahrscheinlich, da ein Elektrontransfer in (6.3.4) auf Grund des sehr niedrigen Ionisationspotentials des Di-t-Butylnitroxyls thermodynamisch begünstigt ist.

Weitere Ladungsübertragungsreaktionen wurden von folgenden Fragmentionen beobachtet:



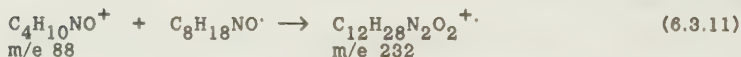
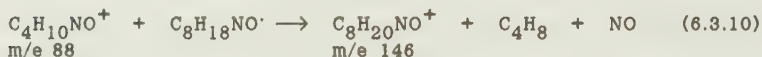
Von besonderem Interesse ist dabei das Ion $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}^+$ mit m/e 88. Es

reagiert zwar gemäß (6.3.6), wird aber durch dissoziative Ionen-Molekül-Reaktion des Moleküllions zurückgebildet. Daher verschwindet der Peak bei m/e 88 auch nach längerer Trappingdauer nicht.



Es handelt sich hier nicht um eine Gleichgewichtsrückreaktion, sondern um eine Neubildung des Ions $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}^+$ durch eine bimolekulare Reaktion des Moleküllions bei Raumtemperatur ("Pseudo-Rückreaktion")^{*}.

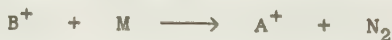
Das Ion $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}^+$ kann außer der beschriebenen Ladungstransferreaktion auch folgende Ionen-Molekül-Reaktionen eingehen:



* Unter einer Pseudo-Rückreaktion soll eine Reaktion verstanden werden, bei der das in einer ersten Reaktion



gebildete Produktion B^+ seinerseits mit dem Molekül M reagiert und das Primärion A^+ als Tertiärion zurückgebildet wird:



Die Peakintensität der beiden Produkte, $C_8H_{20}NO^+$ und $C_{12}H_{28}N_2O_2^+$, ist relativ schwach und erst bei höherem Druck oder nach längerer Reaktionsdauer meßbar. Diese Reaktionen finden außerdem nur bei niedriger kinetischer Energie ($E_{kin} < 4$ eV) des Eduktes ($C_4H_{10}NO^+$) statt. Sie bleiben aus, wenn das Edukt durch Resonanzanregung auf höhere kinetische Energie gebracht wird. Entsprechende Messergebnisse sind in Abb. 6.6 dargestellt. Aufgetragen ist die relative Intensität

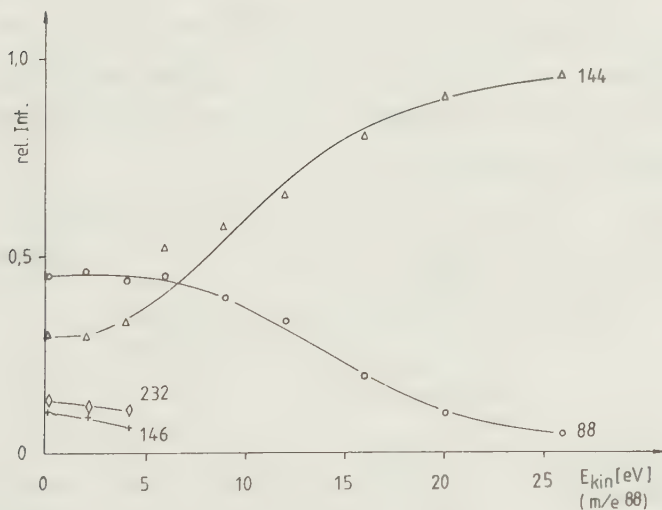


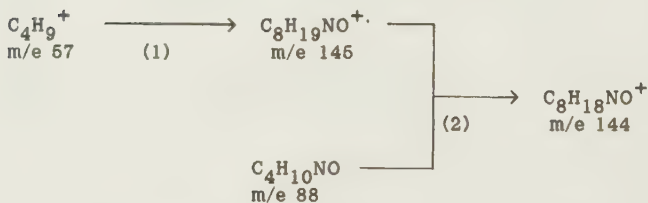
Abb. 6.6 E_{kin} -Abhängigkeit der Ionen-Molekül-Reaktionen des $C_4H_{10}NO^+$ -Ions, m/e 88, in reinem Di-t-Butylnitroxyl; $p = 1 \times 10^{-7}$ Torr.

der Ionen gegen die kinetische Energie des Eduktes $C_4H_{10}NO^+$ mit m/e 88. Bei höherer kinetischer Energie des Eduktes dominiert eindeutig die Ladungsübertragung, die zur Bildung des stabilen Moleküllons

führt. Das Additionsprodukt (Gl. 6.3.11) ist bei höherer kinetischer Energie des Eduktes nicht stabil genug, um beobachtet werden zu können. Es zerfällt wieder in Edukte.

Bildung und Reaktionen des Moleküllions

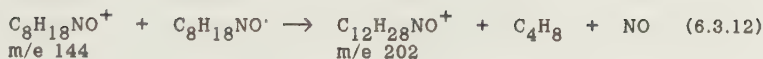
Wie schon erwähnt, führen die Ionen-Molekül-Reaktionen der meisten Fragmentionen direkt oder indirekt zur Bildung des stabilen Moleküllions $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NO}^+$. Das folgende Schema zeigt übersichtlich den Bildungsweg des Moleküllions:



(1) H^+ -Transfer

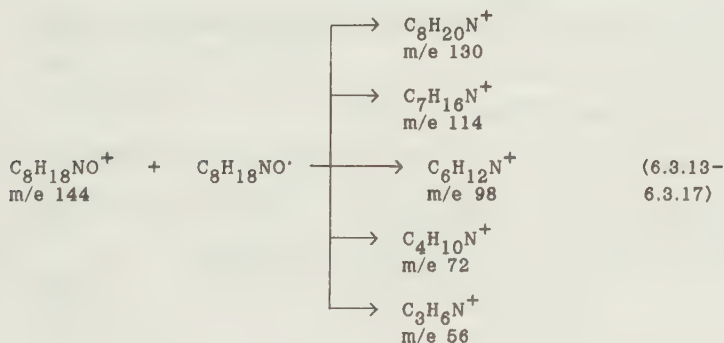
(2) Ladungstransfer

Das Moleküllion zeigt wegen seiner außerordentlichen Stabilität nur schwache Reaktivität bei thermischer Energie. Es tritt daher auch nach längerer Reaktionsdauer als der dominierende Peak im ICR-Spektrum auf. Trotzdem konnten mehrere Ionen-Molekül-Reaktionen des Moleküllions beobachtet werden. Neben der schon genannten Reaktion (6.3.9) ist vor allem die folgende Kondensationsreaktion zu erwähnen:



Das Kondensationsprodukt, $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{NO}^+$, entsteht erst bei relativ hohem Druck ($p > 1 \times 10^{-7}$ Torr) oder nach längerer Reaktionsdauer.

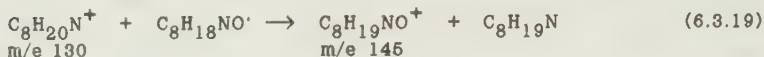
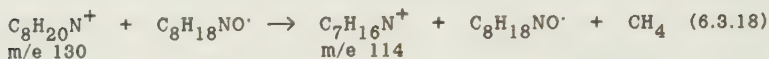
Mit deutlich geringerer Intensität treten aber auch weitere Kondensationsprodukte auf, die die Struktur substituierter Amine haben.



Von den Aminen erzeugt das Ion $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}^+$ mit m/e 114 das intensivste Signal. Die Kondensationsreaktionen verlaufen über die Spaltung der N-O-Bindung im angeregten Ionen-Molekül-Komplex.

Es wurde ferner festgestellt, daß das Ion $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}^+$ mit m/e 130 mit der Reaktionsdauer wieder an Intensität verliert, während das Ion $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}^+$ mit m/e 114 ständig neu gebildet wird. Mit Hilfe der Ionen-Selektionsmethode - dabei wurde das Ion mit m/e 130 selektiv in der

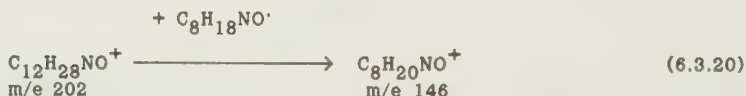
ICR-Zelle isoliert - konnten folgende Reaktionen identifiziert werden:



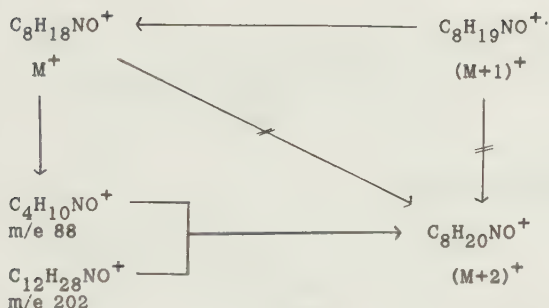
Bildung und Reaktionen des $(M+2)^+$ -Ions

Das $(M+2)^+$ -Ion, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NO}^+$ mit m/e 146, erzeugt im ICR-Spektrum nur ein schwaches Signal. Trotzdem ist es ein interessantes Ion, da es imstande ist, durch Additionsreaktion das schwerste Ion im ICR-Spektrum zu bilden, nämlich das $(2M+2)^+$ -Ion.

Erzeugt wird das $(M+2)^+$ -Ion durch Ionen-Molekül-Reaktion des Ions $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}^+$, m/e 88, gemäß (6.3.10) und in einem geringeren Ausmaß durch Dissoziation des Ions $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{NO}^+$ mit m/e 202:

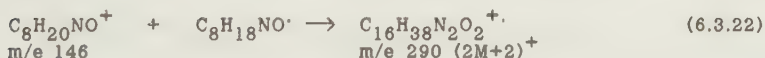
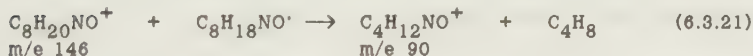


Interessanterweise entsteht das $(M+2)^+$ -Ion weder durch die Reaktion des Moleküllions noch durch die des protonierten Moleküls, $(M+1)^+$. Das folgende Reaktionsschema verdeutlicht die Beziehungen der M^+ -, $(M+1)^+$ - und $(M+2)^+$ -Ionen untereinander.

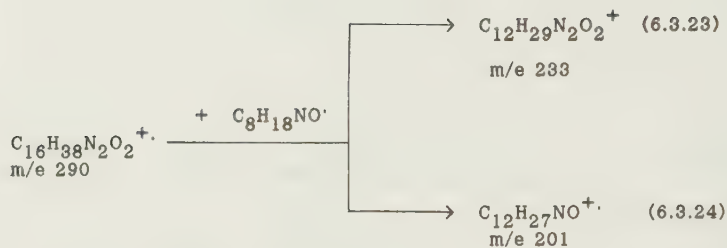


Es wurden auch keine Reaktionen von $(M+2)^+$ -Ionen beobachtet, die zur Bildung von M^+ - oder $(M+1)^+$ -Ionen führen.

Das $(M+2)^+$ -Ion geht folgende Reaktionen ein:

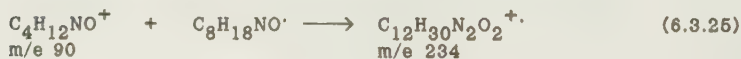


Das $(2M+2)^+$ -Ion, m/e 290, ist ähnlich wie das Ion mit m/e 232 ein Additionsprodukt, das bei etwa thermischer Energie des reagierenden $(M+2)^+$ -Ions entsteht und dessen Stabilität mit der kinetischen Energie des reagierenden $(M+2)^+$ -Ions abnimmt. Wie das Ion mit m/e 232 kann das $(2M+2)^+$ -Ion bei weiteren Stößen mit neutralen Teilchen dissoziieren, und zwar zu den Ionen $C_{12}H_{29}N_2O_2^+$ und $C_{12}H_{27}NO^+$ mit m/e 233 bzw. 201.



Insbesondere der Peak bei m/e 233 wurde genau untersucht, da er rein rechnerisch auch ein Additionsprodukt des Ions mit m/e 89 sein kann. Diese Möglichkeit konnte in einem Ionen-Ejectionexperiment nicht bestätigt werden.

Das Ion $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NO}^+$, m/e 90, reagiert mit dem neutralen Nitroxylradikal unter Bildung eines entsprechenden Adduktes.



6.3.4. Stoßinduzierte Dissoziation von Produkten der Ionen-Molekül-Reaktionen des Di-t-Butylnitroxyls

Von einigen Produkten der Ionen-Molekül-Reaktionen des Di-t-Butylnitroxyls wurden CID-Spektren aufgenommen. Zur Technik der FT-ICR-CID sei auf Kap. 3 verwiesen. Es konnten nicht von allen Produkten der Ionen-Molekül-Reaktionen CID-Spektren aufgenommen werden, da viele Produkte auf Grund zu schwacher Intensität keine eindeutig identifizierbare CID-Produkte erzeugen. Im folgenden werden Ergebnisse von CID-Experimenten dargestellt, bei denen Produktionen mit ausreichender Intensität entstehen.

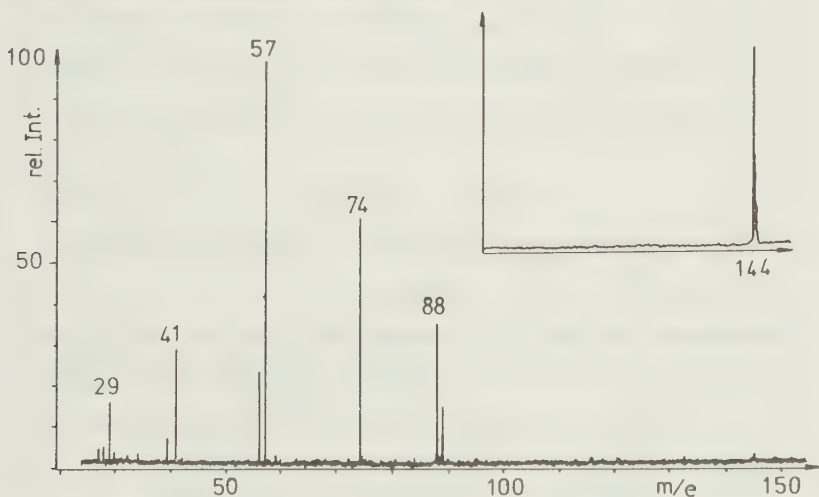


Abb. 6.7 CID-Spektrum des Moleküllions, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NO}^+$ (m/e 144);
 $p(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NO}) = 3 \times 10^{-8}$ Torr, $p_{\text{total}} = 5 \times 10^{-7}$ Torr;
 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}^+$ (m/e 88), C_4H_9^+ (m/e 57), $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}^+$ (m/e 74),
 C_3H_5^+ (m/e 41).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NO}^+$ (m/e 144): Das durch Ionen-Molekül-Reaktionen gebildete Molekülion wurde bei $p(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NO}) = 3 \times 10^{-8}$ Torr erst nach 5 s Reaktionszeit selektiert, um möglichst hohe Konzentration von diesem Ion zu erhalten. Die sonstigen Parameter waren: $p_{\text{Ar}} = 5 \times 10^{-7}$ Torr, D_3 (Stoßzeit) = 40 ms und HF-Amplitude = 39 V_{p-p}.

Die zentrale Frage ist, welche Struktur das als Produkt von Ionen-Molekül-Reaktionen entstehendes Molekülion besitzt und ob sie identisch mit der des primär nach einer Elektronenstoßionisation des Nitroxylradikals ist. Dazu wurde sowohl ein CID-Experiment bei hoher Stoßenergie durchgeführt als auch die Abhängigkeit der stoßinduzierten Dissoziation im niedrigen E_{kin} -Bereich des Molekülions untersucht. Durch die zuletzt genannte Messung erhält man insbesondere Informationen über die Zerfallmechanismen bei einer stoßinduzierten Dissoziation.

In Abb. 6.7 ist ein bei einer kinetischen Energie des Molekülions von 380 eV aufgenommenes CID-Spektrum des Molekülions dargestellt. Es ist vergleichbar mit dem ICR-Spektrum in Tab. 6.1, das nach einer Elektronenstoßionisation (70 eV) aufgenommen wurde. Zwar ist die Zahl der Fragmente im CID-Spektrum geringer als im ICR-Spektrum (Tab. 6.1), die Intensitätsverteilung der Fragmente ist jedoch ähnlich, z.B. Basispeak bei m/e 57.

Die Abhängigkeit der stoßinduzierten Dissoziation des Molekülions von seiner kinetischen Energie ist in Abb. 6.8 wiedergegeben. Die Zerfallskurven darin zeigen, daß bei niedriger kinetischer Energie - und damit auch bei niedriger Stoßenergie - zuerst die Ionen mit m/e

88 und 89 als Fragmente entstehen. Das Fragmention $C_4H_9^+$ mit m/e 57, der Basispeak im CID-Spektrum in Abb. 6.7, erreicht seine maximale Intensität erst bei einer kinetischen Energie des Moleküllions von ca. 150 eV. Bei noch höherer kinetischer Energie des Moleküllions nehmen die Anteile an kleineren Fragmenten (m/e 41, 56 und 74) deutlich zu. Aus diesem Ergebnis kann man folgende stoßinduzierte Zerfallsmechanismen ableiten:

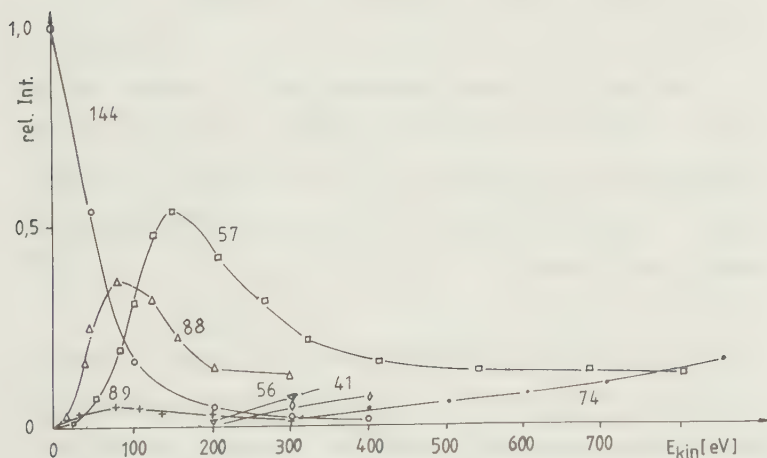


Abb. 6.8 CID-Zerfallskurven des Moleküllions, $C_8H_{18}NO^+$ (m/e 144); $C_4H_{11}NO^+$ (m/e 89), $C_4H_{10}NO^+$ (m/e 88), $C_4H_9^+$ (m/e 57), $C_3H_6N^+$ (m/e 56), $C_3H_5^+$ (m/e 41), $C_3H_8NO^+$ (m/e 74).

Die bei niedriger Stoßenergie dominierenden CID-Produkte, m/e 88 und 89, entstehen durch Umlagerung des Moleküllions. Dafür wird we-

niger Aktivierungsenergie benötigt als für eine Spaltungsreaktion. So entsteht das CID-Produkt mit m/e 57, wie erwähnt, erst bei höherer Stoßenergie, da es durch C-N-Spaltung gebildet wird. Die übrigen CID-Produkte wie m/e 41, 56 und 74 entstehen, wie der Abb. 6.8 zu entnehmen ist, als sekundäre CID-Produkte. Die Bildung von sekundären CID-Produkten können in einem sogenannten konsekutiven CID-Experiment - allgemein auch als $(MS)^n$ -Experiment bezeichnet - besser untersucht werden. Es wurden von den primären CID-Produkten (m/e 88 und 89) konsekutive CID-Spektren aufgenommen, indem die beiden primären CID-Produkte erneut selektiert, resonanzangeregt und dann einem weiteren Stoßvorgang unterworfen wurden. In beiden Fällen tritt das Ion mit m/e 74 als Hauptfragmentation auf. Im übrigen erzeugen auch die nach einer Elektronenstoßionisation des $(t-Bu)_2NO$ gebildeten Ionen mit m/e 88 und 89 das Ion mit m/e 74 als ihr Haupt-CID-Produkt, so daß die Strukturen dieser beiden Ionen in allen Fällen dieselbe zu sein scheinen.

Wenn man das oben genannte CID-Ergebnis mit dem über die unimolekularen Reaktionen in Kap. 6.2 vergleicht, ist eine sehr gute Übereinstimmung festzustellen. Sowohl die Fragmente als auch ihre Bildungsmechanismen sind weitgehend identisch. Es kann daher angenommen werden, daß die Struktur des durch Ionen-Molekül-Reaktionen gebildeten Molekülions mit der des nach einer Elektronenstoßionisation entstehenden identisch ist. Eine theoretisch denkbare isomere Struktur, $C_4H_9-N^+-O-C_4H_9$, ist in beiden Fällen nicht wahrscheinlich, da Fragmente wie $C_4H_9-N^+$ (m/e 71) oder $C_4H_9-O^+$ (m/e 73), die durch

die Spaltung der N-O-Bindung entstehen können, nicht beobachtet wurden.

$C_{12}H_{28}N_2O_2^+$ (m/e 232): Das Ion wird durch die Additionsreaktion (6.3.11) gebildet. Es erzeugt unter den Additionsprodukten das intensivste Signal. Interessant ist hier die Frage, welche Bindungsverhältnisse in dem Additionsprodukt vorliegen. Abb. 6.9 zeigt, daß das

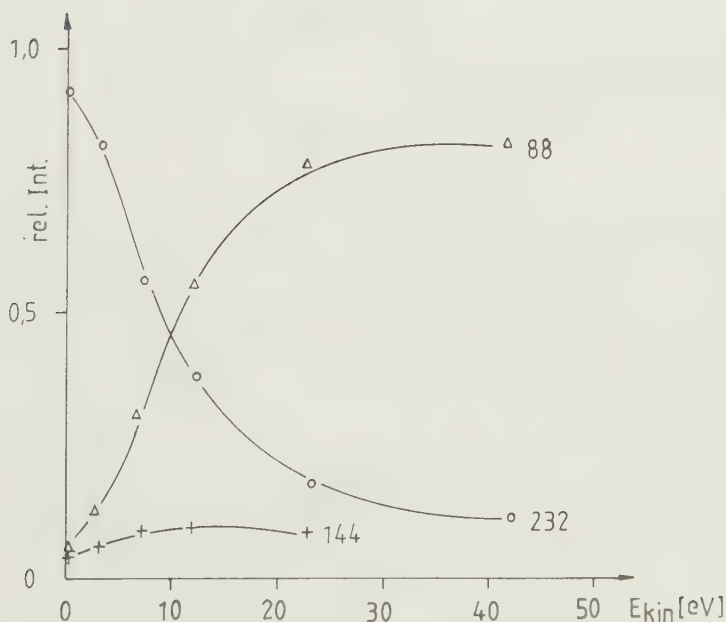


Abb. 6.9 CID-Zerfallskurven des $C_{12}H_{28}N_2O_2^+$ -Ions; Trappingdauer 10 s; $C_4H_{10}NO^+$ (m/e 88), $C_8H_{18}NO^+$ (m/e 144).

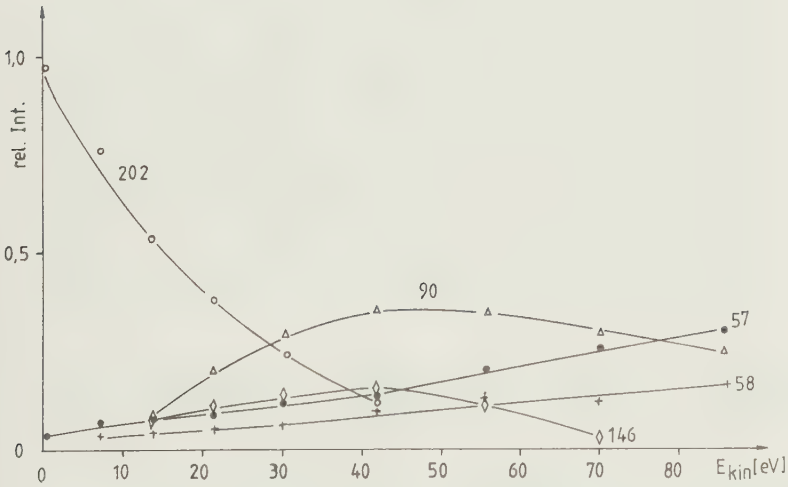
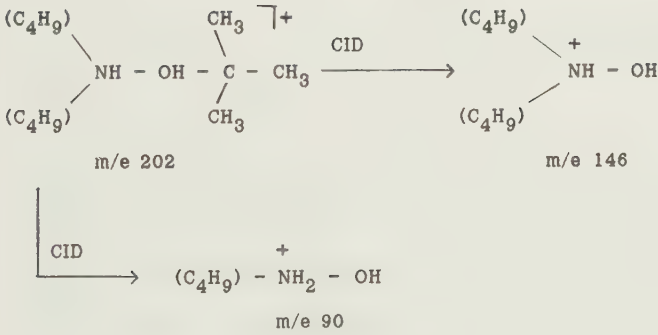
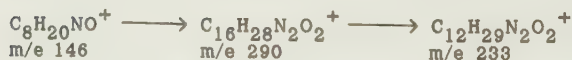


Abb. 6.10 CID-Zerfallskurven des $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{NO}^+$ -Ions; Trappingdauer 5 s; $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NO}^+$ (m/e 90), $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NO}^+$ (m/e 146).

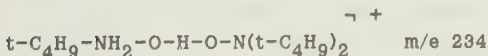
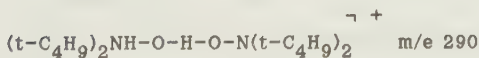
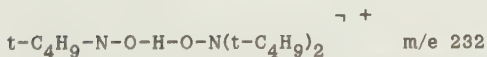
6.3.5. Diskussion

Die Ionenchemie des reinen Di-t-Butylnitroxyls in der Gasphase weist vielfältige Typen von Ionen-Molekül-Reaktionen auf. Sowohl schnelle Reaktionen wie Proton- oder Ladungsübertragung als auch Kondensationsreaktionen mit einem reaktiv langlebigen Ionen-Molekül-Komplex als Übergangszustand sind nachgewiesen worden. Aufgrund der hohen Protonaffinität des Di-t-Butylnitroxyls reagieren die meisten Alkylfragmentionen unter Protonabgabe. Ferner konnten mit Hilfe der Mehrfachresonanztechnik Ionen-Molekül-Reaktionen unter dem Gesichtspunkt der E_{kin} -Abhängigkeit studiert werden. Dank des hohen Trappingeffizienz des verwendeten FT-ICR-Gerätes war es möglich, auch konsekutive Reaktionen höherer Ordnung zu untersuchen. Hierbei spielt das überaus stabile Molekülion eine zentrale Rolle. Fast alle möglichen Reaktionswege verlaufen über dieses Ion. Als Beispiel sei die folgende Reaktionskette erwähnt:

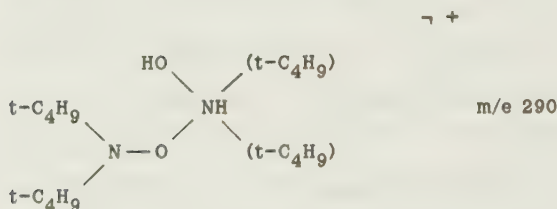
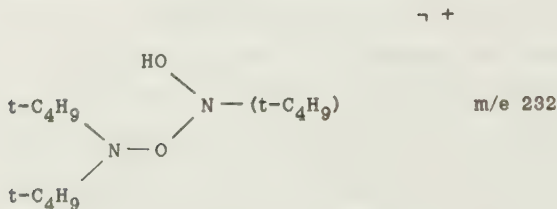


Besonders erwähnenswert sind die in relativ geringer Ausbeute entstehenden Additionsprodukte, die trotz niedrigen Arbeitsdruckes (p

$< 10^{-7}$ Torr), d.h. des Mangels an Stoßstabilisierung, ausreichend stabil sind, um deutliche Signale im ICR-Spektrum zu erzeugen. Die Frage ist daher, welche Struktur bzw. Bindungsverhältnisse bei den Additionsprodukten vorliegen. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß nur die Ionen, die eine NOH-Gruppe enthalten, Additionsreaktionen eingehen. So reagieren die Ionen $(t-C_4H_9)-NOH^+$ (m/e 88) und $(t-C_4H_9)_2NH-OH^+$ (m/e 146) auf diese Weise. Das Molekülion, $(t-C_4H_9)_2NO^+$ (m/e 144), ist dagegen trotz seiner hohen Konzentration nicht in der Lage, ein $2M^+$ -Ion zu bilden. Ferner sind von $(CF_3)_2NO$ ebenfalls keine Additionsprodukte beobachtet worden (siehe Kap.7.1.3.). Dieser Befund bestätigt die im letzten Kapitel aufgrund des Ergebnisses aus der stoßinduzierten Dissoziation des Additionsproduktes bei m/e 232 postulierte Wasserstoffbrückenbindung im Additionsprodukt. Es ist daher anzunehmen, daß die gefundenen Additionsprodukte folgende Strukturen besitzen:



Denkbar sind für die Ionen m/e 232 und m/e 290 auch folgende Strukturen:



Gegen diese Strukturen sprechen jedoch die oben erwähnten experimentellen Befunde. Insbesondere die CID-Produkte des Adduktes bei m/e 232 (Abb.6.12.) lassen keinen Rückschluß auf die Bildung einer N-O-N-Bindung zu.

Wasserstoffbrückenbindungen sind in der ICR-Spektrometrie gut untersucht worden. Zahlreiche Alkohole können in Kondensationsreaktionen zu protonierten Dimeren reagieren [67,68]. Auch von Ketonen sind Ionen-Molekül-Reaktionen bekannt, deren Produkte Wasserstoffbrückenbindungen enthalten [69]. Es wird ferner angenommen, daß Protontransferreaktionen über die Bildung eines sehr kurzlebigen Ionen-Molekül-Komplexes mit Wasserstoffbrückenbindung verlaufen [70]. Die H-Brückenbindungsenergie beträgt in der Regel ca. 20 - 30 kcal/mol [62]. Sie kann in unserem Fall von den Additionsprodukten

aufgenommen werden, ohne daß diese weiterzerfallen. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß die Additionsprodukte über genügend hohe Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade verfügen.

Von speziellem Interesse sind die Radikalion-Radikalreaktionen, da das neutrale Nitroxyl ein Radikal darstellt. Nach den experimentellen Beobachtungen verlaufen die Radikal-Radikalreaktionen des reinen Di-t-Butylnitroxyls ausschließlich unter Ladungsübertragung. Es bildet sich dabei stets das stabile Moleküllion, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NO}^+$. Es kommt weder zu einer Bindungsbildung durch Spinkopplung der beiden ungepaarten Elektronen noch zur Bildung eines Biradikals. Der Grund hierfür liegt in erster Linie in dem sehr niedrigen Ionisationspotential ($\text{IP} < 9 \text{ eV}$) des Di-t-Butylnitroxyls. Daher sind die einfachen Ladungstransferreaktionen thermodynamisch am günstigsten.

7. Ionenchemie des Bis-perfluormethylnitroxyls

7.1. Positive Ionen

7.1.1. Massenspektrum des Bis-perfluormethylnitroxyls

Bei der Elektronenstoßionisation des $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ bildet sich zuerst das Moleküllion der folgenden Struktur:



Zur Identifizierung des Bis-perfluormethylnitroxyls wurde ein Massenspektrum mit einem CH7 der Firma MAT Varian aufgenommen. Es ist in Tab. 7.1 wiedergegeben. Die Meßbedingungen waren: IE (Elektronenenergie) = 70 eV, $p = 1 \times 10^{-6}$ Torr und Raumtemperatur in der Ionenquelle.

Die Fragmentionen bei m/e 31, 50 und 69 sind typisch für perfluorierte Alkylgruppen. Das Ion $(M-19)^+$, das durch Abspaltung eines F-Atoms entsteht, spricht für Fluorderivate. In sehr geringer Ausbeute bildet sich auch Trifluormethylnitroxylkation, CF_3NO^+ . Eine Isomerisierung durch die Wanderung einer CF_3 -Gruppe zum O-Atom findet nicht statt, denn Fragmente wie CF_3N^+ oder CF_3O^+ konnten nicht be-

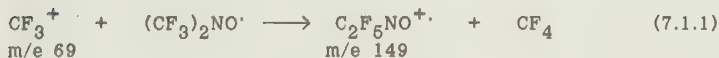
obachtet werden.

Tab. 7.1 Massenspektrum des Bis-perfluormethylnitroxyls.

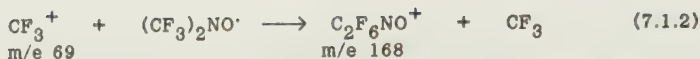
m/e	Ion	rel. Int.
168	$C_2F_6NO^+$	11,0
149	$C_2F_5NO^+$	13,0
99	CF_3NO^+	2,0
69	CF_3^+	100,0
50	CF_2^+	5,0
31	CF^+	2,0
30	NO^+	15,0

7.1.2. Ionen-Molekül-Reaktionen des Bis-perfluormethylnitroxyls

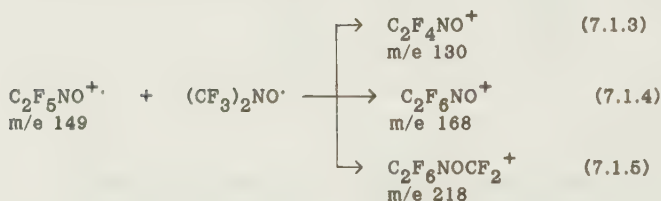
Das Ion CF_3^+ mit m/e 69, das als Hauptfragmentation bei 70 eV Elektronenstoßionisation des $(CF_3)_2NO$ entsteht, reagiert mit dem neutralen Molekül unter Bildung des Radikalions $C_2F_5NO^+$ mit m/e 149.



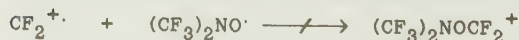
Diese Reaktion verläuft über F^- -Übertragung. Als neutrales Produkt bildet sich das stabile CF_4 . Weiterhin reagiert das Ion CF_3^+ unter Ladungsaustausch mit dem neutralen Radikal.



Verglichen mit der F^- -Transferreaktion ist die Ladungsaustauschreaktion weniger ergiebig. Während das sekundär gebildete Moleküllion wenig reaktiv ist, reagiert das gemäß (7.1.1) gebildete Radikallion, $C_2F_5NO^+$, rasch weiter. Es sind dabei folgende Reaktionen beobachtet worden. Diese sind sowohl mit der Ionen-Ejectionsmethode als auch mit der Ionen-Selektionsmethode identifiziert worden.

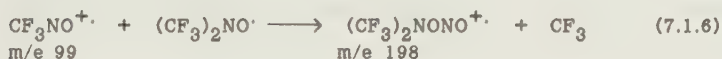


Es ist kein Unterschied zwischen dem primären und dem sekundären $\text{C}_2\text{F}_5\text{NO}^+$ hinsichtlich ihrer Reaktionsverhalten festgestellt worden. Das in (7.1.5) gebildete Produkt $\text{C}_2\text{F}_6\text{NOCF}_2^+$, das schwerste Ion im ICR-Spektrum, ist relativ stabil. Von ihm wurden keine Ionen-Molekül-Reaktion gefunden. Seine Struktur wird im nächsten Abschnitt anhand von CID-Ergebnissen diskutiert. Die Möglichkeit, daß dieses Ion durch eine Additionsreaktion des CF_2^+ gebildet werden könnte, konnte experimentell nicht bestätigt werden.

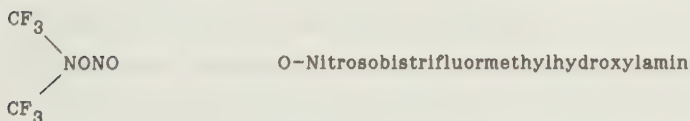


Der Grund ist darin zu suchen, daß der Arbeitsdruck mit $p = 2 \times 10^{-8}$ Torr zu niedrig ist, um einen Ionen-Molekül-Komplex $(\text{CF}_3)_2\text{NOCF}_2^+$ durch Stöße zu stabilisieren, bevor er wieder in Edukte zerfällt. Das andere Produkt der Radikallion-Radikalreaktion des $\text{C}_2\text{F}_5\text{NO}^+$, $\text{C}_2\text{F}_4\text{NO}^+$ geht keine weiteren Ionen-Molekül-Reaktionen ein.

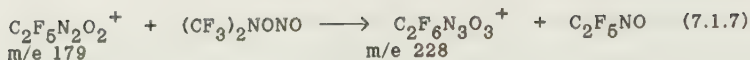
Eine weitere interessante Kondensationsreaktion zwischen einem Radikallion und dem neutralen Radikal ist die Reaktion des CF_3NO^+ mit m/e 99.



Das $(\text{CF}_3)_2\text{NONO}^+$ ist auch als neutrales Molekül bekannt. Es kann durch photochemische Dimerisierung des Trifluornitrosomethan synthetisiert werden und hat die folgende Struktur [71,72]:



Die ionenchemische Untersuchung des in unserem Labor nach der oben genannten Literaturvorschrift hergestellten $(\text{CF}_3)_2\text{NONO}$ ergab, daß durch NO^+ -Transfer vom Fragmention $\text{C}_2\text{F}_5\text{N}_2\text{O}_2^+$ (m/e 179) zum neutralen $(\text{CF}_3)_2\text{NONO}$ ein relativ stabiles Produkt bei m/e 228 entsteht.



Zur Strukturermittlung dieses interessanten Produktions wurde die FT-CID-Technik angewandt (siehe Kap. 7.1.3).

Das primär gebildete NO^+ geht keine Reaktion mit dem neutralen Nitroxylradikal ein, obwohl es in genügender Menge vorhanden ist. Eine Ladungsübertragung findet nicht statt, da das Ionisationspotential des $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ - IP $((\text{CF}_3)_2\text{NO}) = 10,7 \pm 0,2 \text{ eV}$ [73] - auf Grund der hohen Elektronegativität der beiden CF_3 -Gruppen höher als das von NO und daher thermodynamisch nicht begünstigt ist.

7.1.3. Stoßinduzierte Dissoziation von Produkten der Ionen-Molekül-Reaktionen

Wie im Kap. 6.3.4 wurden von den Produkten der Ionen-Molekül-Reaktionen des Bis-perfluormethylnitroxyls CID-Spektren aufgenommen. Zweck der CID-Experimente war in erster Linie die Strukturermittlung von Produktionen der Ionen-Molekül-Reaktionen. Außerdem wurde auch das Produktion der Reaktion (7.1.8) einem CID-Experiment unterzogen. Die verwendeten Meßbedingungen sind vergleichbar mit denen im Kap. 6.3.4.

$\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}^+$ (m/e 168): Abb. 7.1 zeigt die Abhängigkeit der relativen Intensität der CID-Produkte von der kinetischen Energie des selek-

tierten Moleküllions. Die CID-Produkte sind typisch für CF_3 -Gruppe. Im Gegensatz zum Massenspektrum in Tab. 7.1 enthält das CID-Spektrum auch bei höherer kinetischer Energie des Moleküllions kein Fragmention der Masse m/e 149, das durch Abspaltung eines F-Atoms zustande kommt. Wie das Di-*t*-Butylnitroxylion sind die beiden Substituenten am N-Atom gebunden; denn CID-Produkte der Masse m/e 83 ($\text{CF}_3\text{-N}^+$) bzw. 85 ($\text{CF}_3\text{-O}^+$) sind nicht beobachtet worden. Somit kann für das durch Ionen-Molekül-Reaktion gebildete Moleküllion dieselbe Struktur angenommen werden wie das primär durch Elektronenstoßionisation gebildete Moleküllion (vgl. Kap. 5.1.2).

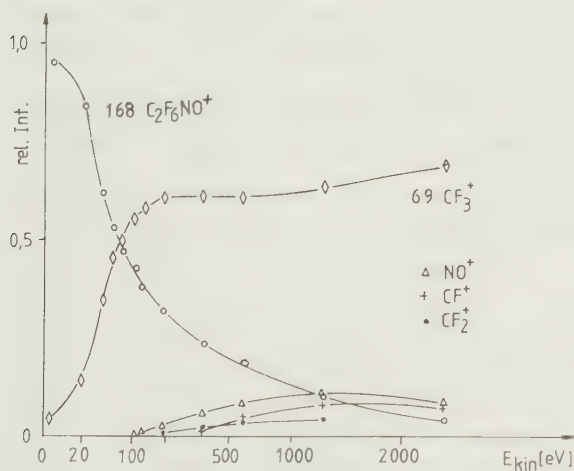
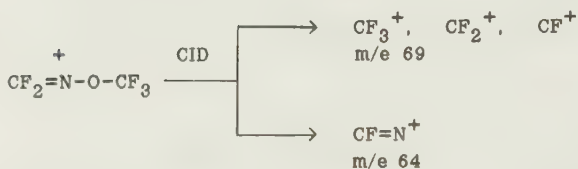
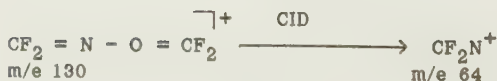
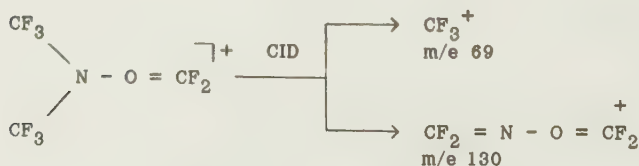


Abb. 7.1 CID-Zerfallskurven des Moleküllions, $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}^+$.

$C_2F_5NO^+$ (m/e 149): Das sekundär gebildete (M-F) $^+$ -Ion hat nach dem Ergebnis der CID-Experimente folgende Struktur:



$C_3F_8NO^+$ (m/e 218): Das CID-Ergebnis des Produktions mit der schwersten Masse ist in Abb. 7.2 dargestellt. Es zerfällt durch Stoßanregung zuerst zu $C_2F_4NO^+$ (m/e 130), wobei CF_4 als neutrales Fragment entsteht. Mit geringerer Ausbeute bilden sich CF_3^+ (m/e 69) und CF_2N^+ (m/e 64) als weitere CID-Produkte. Das letztere entsteht als sekundäres CID-Produkt durch Zerfall des $C_2F_4NO^+$. Konsekutive CID-Messung bestätigt dies. Es ergeben sich folgende Struktur und Zerfallmechanismen des $C_3F_8NO^+$:



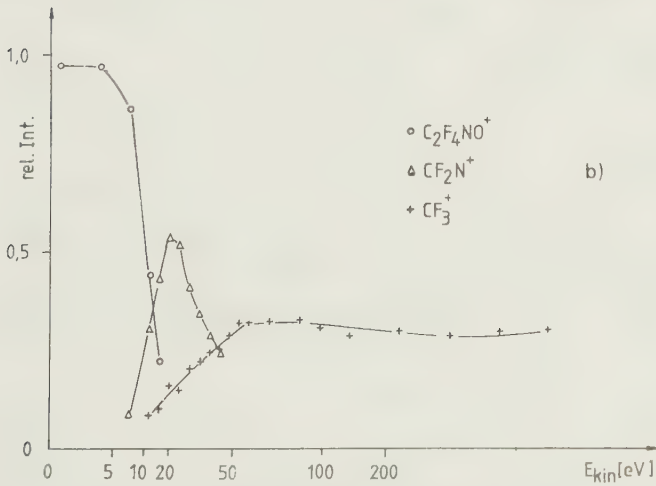
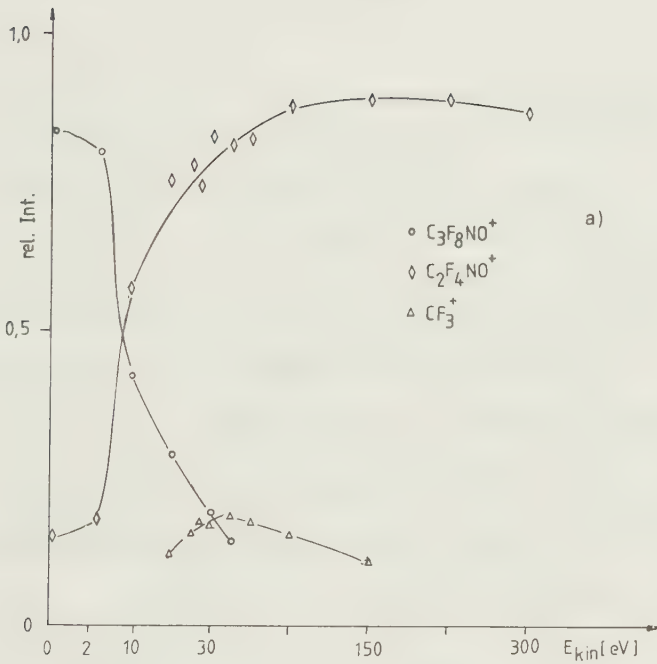
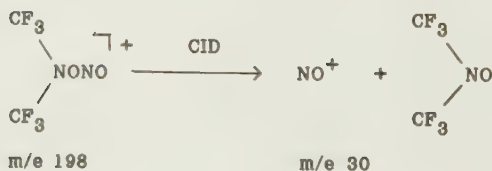
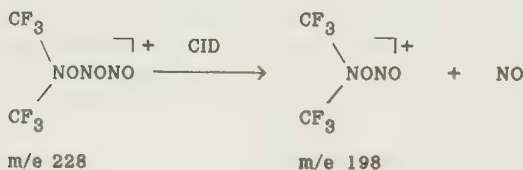


Abb. 7.2

a) CID-Zerfallskurven des $\text{C}_3\text{F}_8\text{NO}^+$ -Ions,b) konsekutive CID, Zerfallskurven des $\text{C}_2\text{F}_4\text{NO}^+$ -Ions.

$\text{C}_2\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_3^+$ (m/e 228): CID-Produkte und deren relative Intensitäten als Funktion von der kinetischen Energie des $\text{C}_2\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_3^+$ sind in Abb. 7.3 dargestellt. $\text{C}_2\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_3^+$ zerfällt beim Stoß mit Argon unter Abspaltung einer NO-Gruppe zu $\text{C}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2^+$ (m/e 198). Diese primäre Dissoziationsreaktion kann schon bei sehr niedriger Stoßenergie beobachtet werden. Bei zunehmender Stoßenergie bilden sich NO^+ - und CF_3^+ -Ionen als Dissoziationsprodukte. Es werden also nacheinander NO-Gruppen abgespalten, zuerst als neutrales Teilchen, dann als NO^+ -Ion. Außer den genannten CID-Produkten, wobei CF_3^+ als häufiges Zerfallsprodukt von CF_3 -haltigen Verbindungen auftritt, sind keine weiteren Ionen beobachtet worden. Es sind daher die nachstehenden Strukturen und Zerfallsmechanismen sehr wahrscheinlich.



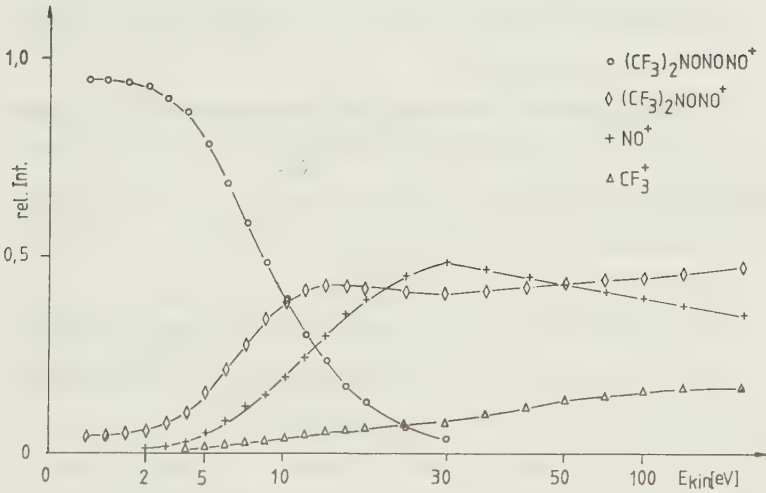


Abb. 7.3 CID-Zerfallskurven des $\text{C}_3\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_3^+$ -Ions.

Der konsekutive Charakter dieser Zerfallsreaktionen konnte durch ein weiteres FT-ICR-CID-Experiment ($(\text{MS})^3$ -Experiment) bestätigt werden, in dem das primäre CID-Produkt $\text{C}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2^+$ (m/e 198) selektiert und einem zweiten Stoßprozeß unterworfen wurde.

7.2. Bildung von negativen Ionen

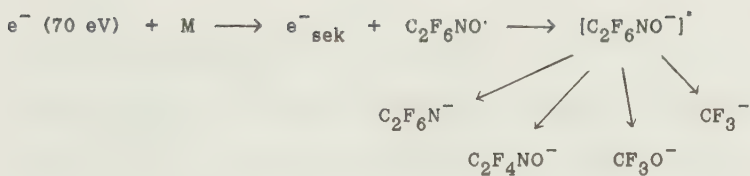
Im Gegensatz zu Di-t-Butylnitroxyl konnten von Bis-perfluormethylnitroxyl auch negative Ionen in der ICR-Zelle erzeugt werden. In Tab. 7.2 sind sie aufgelistet.

Zur Erzeugung und Speicherung von negativen Ionen in der ICR-Zelle wurden folgende Parameter verwendet: Druck $p = 1 \times 10^{-7}$ Torr, Gitterpulslänge $EE = 40$ ms, Trappingspannung $V_T = -1,0$ V und Elektronenenergie $IE = 70$ eV.

Durch Anlegen von negativen Trappingspannung werden Elektronen nach ihrem Eintritt in der Zelle gespeichert. Die ursprünglich energiereichen Elektronen erleiden unelastische Stöße mit den neutralen Molekülen und werden dadurch abgebremst. Die Verteilung der kinetischen Energie der so entstehenden sekundären Elektronen hängt von Druck und der Art der neutralen Moleküle ab, kann aber in unserem Fall nicht genau bestimmt werden.

Die Bildung von negativen Ionen erfolgt dann durch sogenannten Resonanzeinfang dieser Sekundärelektronen durch die neutralen Moleküle.

In Tab. 7.2 sind die negativen Ionen von Bis-perfluormethylnitroxyl zusammengestellt, die in der ICR-Zelle bei $p = 1 \times 10^{-7}$ Torr durch Elektronenstoßionisation (70 eV) erzeugt wurden. Diese Ionen sind, abgesehen vom Molekülion, alle durch dissoziativen Resonanzeinfang [74] gebildet worden.



Tab. 7.2 Primäre negative Ionen von Bis-perfluormethylnitroxyl;
 $p = 1 \times 10^{-7}$ Torr, IE(Ionisierungsenergie) = 70 eV.

m/e	Ion	relative Intensität
168	$\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}^-$	9,4
152	$\text{C}_2\text{F}_5\text{N}^-$	100
130	$\text{C}_2\text{F}_4\text{NO}^-$	18,7
85	CF_3O^-	30,5
69	CF_3^-	12,3

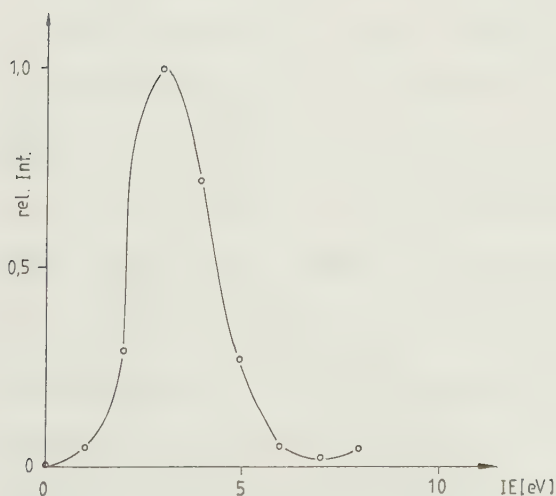


Abb. 7.4 Ionisationskurve von $(\text{CF}_3)_2\text{N}^-$ (m/e 152).

Zur Bestätigung dieses Bildungsmechanismus wurde als Beispiel die Ionisationskurve von $\text{C}_2\text{F}_6\text{N}^-$ (m/e 152) aufgenommen (Abb. 7.4). Sie zeigt die Abhängigkeit der Peakintensität des $\text{C}_2\text{F}_5\text{N}^-$ -Ions von der Elektronenenergie weist das Resonanzmaximum bei ca. 2,5 eV, wobei zu erwähnen ist, daß die Energieskala nicht kalibriert ist. Zu bedenken ist noch, daß die kinetische Energie der getrappten Sekundärelektronen in z-Richtung der ICR-Zelle auch von der angelegten Trappingspannung abhängt [75].

7.3 Diskussion

Im Vergleich zu Di-t-Butylnitroxyl ist die Ionenchemie des Bis-perfluormethylnitroxyls einfach. Da im perfluorierten Nitroxyl keine H-Atome enthalten sind, finden auch keine Additionsreaktionen über H-Brückenbindung statt. Verantwortlich für das Reaktionsverhalten des Bis-perfluormethylnitroxyls ist die hohe Elektronegativität der CF_3 -Gruppe. Bis-perfluormethylnitroxyl besitzt daher ein höheres Ionisationspotential als Di-t-Butylnitroxyl. Auch die Elektronenaffinität des Bis-perfluormethylnitroxyls ist höher als die des Di-t-Butylnitroxyls. Dies wird durch die Tatsache bestätigt, daß im Gegensatz zu Di-t-Butylnitroxyl in der ICR-Zelle auch negative Ionen von Bis-perfluormethylnitroxyl erzeugt werden konnten. In diesem Zusammenhang interessant ist auch die Festzustellung, daß die Radikalion-Radikalreaktionen in reinem Bis-perfluormethylnitroxyl im Gegensatz zu Di-t-Butylnitroxyl nicht ausschließlich unter Ladungsaustausch stattfinden

(vgl. Kap.6). Die Radikalion-Radikalreaktionen (7.1.3) und (7.1.5) sind Kondensationsreaktionen, die im allgemeinen über die Bildung eines relativ langlebigen Stoßkomplexes verlaufen. Hier kann man annehmen, daß es bei der Bildung des Stoßkomplexes zur Kopplung der beiden ungepaarten Elektronen und damit zur Bildung einer Bindung kommt, zumal die Produkte dieser Kondensationsreaktionen auch keine Radikale mehr sind. Wenn dagegen die Radikalion-Radikalreaktionen unter Ladungsaustausch stattfinden, dann ist die Bildung eines Übergangszustandes in Form von Ionen-Molekül-Komplex nicht zu erwarten. Solche Ladungsaustauschreaktionen sind beim Bis-perfluormethylnitroxyl aufgrund des höheren Ionisationspotentials thermodynamisch weniger begünstigt als beim Di-t-Butylnitroxyl.

8. Literaturverzeichnis

- 1 A.G. Harrison, "Chemical Ionization Mass Spectrometry", CRC Press, Boca Raton, Florida, 1983.
- 2 "Gas Phase Ion Chemistry", Vol. 1 und 2, M.T. Bowers (Hrsg.) Academic Press, New York, 1979.
- 3 K. Levsen, "Fundamental Aspects of Organic Mass Spectrometry", Verlag Chemie, New York, 1978.
- 4 "Ionic Processes in the Gas Phase", M.A. Almoester-Ferreira (Hrsg.), D. Reidel, Dordrecht, 1984.
- 5 T.A. Lehman, M.M. Bursey, "Ion Cyclotron Resonance Spectrometry", Wiley-Interscience, New York, 1976.
- 6 K.P. Wanczek, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 60 (1984) 11.
- 7 "Ion Cyclotron Resonance Spectrometry II", H. Hartmann, K.P. Wanczek (Hrsg.), Lecture Notes in Chemistry, Vol. 31, Springer Verlag, Berlin, 1982.
- 8 N.M.M. Nibbering, "Advances in Mass Spectrometry 1985", Vol. 10, J.F.J. Todd (Hrsg.), Wiley, London, 1986, S. 417ff.
- 9 J.A. Hipple, H. Sommer, H.A. Thomas, Phys. Rev., 76 (1949) 1877.
- 10 H. Sommer, H.A. Thomas, J.A. Hipple, Phys. Rev., 82 (1951) 697.

- 11 J.L. Beauchamp, L.R. Anders, J.D. Baldeschwieler, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 4569.
- 12 J.D. Baldeschwieler, Science, 159 (1968) 263.
- 13 R.T. McIver, Rev. Sci. Instrum., 44 (1973) 1071.
- 14 R.T. McIver, Rev. Sci. Instrum., 41 (1970) 555.
- 15 T.J. Franci, E.K. Fukuda, R.T. McIver, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 50 (1983) 151.
- 16 M. Allemann, Dissertation, Bremen, 1982.
- 17 R.T. McIver, Rev. Sci. Instrum., 49 (1978) 111.
- 18 M.B. Comisarow und A.G. Marshall, Chem. Phys. Lett., 25 (1974) 282.
- 19 M. Allemann, Hp. Kellerhals, K.P. Wanczek, Chem. Phys. Lett. 75 (1980) 328.
- 20 A.G. Marshall, Acc. Chem. Rev., 18 (1985) 316.
- 21 K.P. Wanczek, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 60 (1984) 11.
- 22 R.L. White, C.L. Wilkins, Anal. Chem. 54 (1982) 1435.
- 23 G. Baykut, J.R. Eyler, Trends Anal. Chem. 5 (1986) 44.
- 24 "Analytical Spectroscopy", W.S. Lyon (Hrsg.), Analyt. Chem. Symp. Series, Vol. 19, Elsevier, Amsterdam, 1984.

- 25 D.H. Russell, *Mass Spectrom. Rev.*, 5 (1986) 167.
- 26 S. Ghaderi, D.P. Littlejohn, *Proc. 33rd Annu. Conf. Mass Spectrom. Allied Topics*, May 26-31, San Diego, 1985, 727.
- 27 P. Kofel, M. Allemann, Hp. Kellerhals, K.P. Wanczek, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 65 (1985) 97.
- 28 R.C. Dunbar, R.T. McIver, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 7 (1971) 471.
- 29 R.C. Dunbar, M.M. Bursey, D.A. Chatfield, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 13 (1974) 195.
- 30 R.B. Cody, B.S. Freiser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 41 (1982) 199.
- 31 R.B. Cody, R.C. Burnier, B.S. Freiser, *Anal. Chem.* 54 (1982) 96.
- 32 R.L.White, C.L. Wilkins, *Anal. Chem.*, 54 (1982) 2211.
- 33 R.B. Cody, B.S. Freiser, *Anal. Chem.* 54 (1982) 1431.
- 34 T.E. Sharp, J.R. Eyler, E. Li, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 9 (1972) 421.
- 35 M. Bloom, M. Riggin, *Can. J. Phys.*, 52 (1974) 436.
- 36 M. Riggin, I.B. Woods, *Can. J. Phys.*, 52 (1974) 456.
- 37 R.C. Dunbar, J.H. Chen, J.D. Hays, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 57 (1984) 39.

- 38 M. Allemann, Hp. Kellerhals, K.P. Wanczek, Chem. Phys. Lett., 84 (1981) 547.
- 39 A.G. Marshall, D.C. Roe, J. Chem. Phys., 73 (1980) 1581.
- 40 A.J. Noest, C.W.F. Kort, Comp. Chem., 7 (1983) 81.
- 41 P. Kofel, M. Allemann, Hp. Kellerhals, K.P. Wanczek, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 74 (1986) 1.
- 42 Spectrospin AG, "CMS 47 Cyclotron Resonance Mass Spectrometer", Fällanden, Switzerland, 1982.
- 43 R.T. McIver, E.B. Ledford, R.L. Hunter, J. Chem. Phys., 72 (1980) 2535.
- 44 R.T. McIver, R.L. Hunter, E.B. Ledford, M.J. Locke, T.J. Franci, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 39 (1981) 65.
- 45 J. Rasch, Dissertation, Frankfurt, 1983.
- 46 M.B. Comisarow, J.D. Melka, Anal. Chem., 51 (1979) 2199.
- 47 J.B. Jeffries, S.E. Barlow, G.H. Dunn, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 54 (1983) 169.
- 48 D.L. Kemp, R.G. Cooks, J.H. Beynon, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 21 (1976) 93.
- 49 R.K. Boyd, J.H. Beynon, Org. Mass Spectrom., 12 (1977) 163.
- 50 M.B. Comisarow, J. Chem. Phys. 69 (1978) 4097.

- 51 R.G. Wilson, G.R. Brewer, "Ion Beams", Robert E.Krieger Publishing Company, Florida, 1979.
- 52 A.K. Hoffmann, A.A. Feldmann, E. Gelblum, W.G. Hodgson, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 639.
- 53 siehe 5, S. 134ff.
- 54 M. Henchman, in J.L. Franklin (Hrsg.), "Ion-Molecule Reactions", Plenum Press, New York, 1975, S.101ff.
- 55 G. Gloumouisis, D.P. Stevenson, J. Chem. Phys., 29 (1958) 294.
- 56 siehe 2, Vol 1, S. 84ff.
- 57 R.D. Smith, D.L. Smith, J.H. Futrell, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 19 (1976) 369.
- 58 D.L. Bricker, T.A. Adams,Jr., D.H. Russell, Anal. Chem., 55 (1983) 2417.
- 59 D.H. Russell, D.L. Bricker, Analytica Chimica Acta, 178 (1985) 117.
- 60 L.R. Anders, J. Phys. Chem. 73, (1969) 469.
- 61 M.B. Comisarow, V. Grassi, G. Parisod, Chem. Phys. Lett. 57 (1978) 413.
- 62 F.S. Crawford, Jr., "Schwingungen und Wellen", Berkely Physik Kurs 3, Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1974.

- 63 A. Morrison, A.P. Davies, Org. Mass Spectrom., 3 (1979) 353.
- 64 A.R. Forrester, J.M. Hay, R.H. Thomson, "Organic Chemistry of Stable Free Radicals", Academic Press, London und New York, 1968.
- 65 M. Allemann, Dissertation, Bremen, 1982.
- 66 siehe 5, S. 72.
- 67 J.M.S. Henis, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 844.
- 68 T.H. Morton, J.L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 3671.
- 69 K.A.G. MacNeil, J.H. Futrell, J. Phys. Chem., 76 (1972) 409.
- 70 C.R. Moylan, J.I. Brauman, Ann. Rev. Phys. Chem., 34 (1983) 187.
- 71 A.H. Dinwoodie, R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc, (1966) 1675.
- 72 H.G. Ang, Y.C. Syn, Adv. Inorg. Radiochem. 16 (1974) 1.
- 73 P.W. Harland, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 25 (1977) 61.
- 74 siehe 1, S. 22ff.

- 75 R.L. Woodin, M.S. Foster, J.L.Beauchamp, J. Chem. Phys. 72 (1980) 4223.
- 76 R.B. Cody, R.C. Burnier, C.J. Cassady, B.S. Freiser, Anal. Chem., 54 (1982) 2225.
- 77 P. Kofel, Dissertation, Bremen, 1987.

Lebenslauf

Jai Won Park

geboren am 13. 09. 1951 in Pusan, Korea

verheiratet, zwei Kinder

Schulausbildung

1957 - 1962	Volksschule in Seoul, Korea
1963	Mittelschule in Seoul, Korea
1964 - 1967	Gymnasium Kloster Schäftlarn in Oberbayern
1967 - 1973	Gisela Gymnasium in München
1973	Abitur

Studium

1973 - 1980	Chemie an der Technischen Universität München
6/1979	Diplomhauptprüfung
9/1979 -	Anfertigung der Diplomarbeit am Lehrstuhl für
5/1980	Makromolekulare Stoffe der TU München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Killmann
1980 - 1981	Sozialwissenschaften an der Universität Göttingen
9/1983 -	Anfertigung der Dissertation im Fachbereich 2
4/1988	der Universität Bremen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. K.-P. Wanczek

Tätigkeiten

11/1981 -	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich 2
9/1985	der Universität Bremen
seit 11/1987	beschäftigt bei der Kali-Chemie AG, Hannover

